



**Ricardo Alexandre Mariz Simões Gonçalves
de Oliveira**

Licenciatura em Engenharia Civil

**Desenvolvimento e optimização de
células solares de filme fino de junção
dupla (tandem) com silício amorfo e
silício nanocristalino**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energias Renováveis – Conversão Eléctrica e Utilização
Sustentável

Orientador: Prof^a. Doutora Isabel Maria Mercês Ferreira
Co-orientador: Prof. Doutor Mário Ventim Neves

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Nuno Filipe Silva Veríssimo Paulino
Arguente: Prof. Doutora Anabela Monteiro Gonçalves Pronto



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

[Setembro de 2013]

Desenvolvimento e optimização de células solares de filme fino de junção dupla (tandem) com silício amorfo e silício nanocristalino

Copyright © 2013 – Ricardo Alexandre Mariz Simões Gonçalves de Oliveira e Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Resumo

A presente dissertação de mestrado teve como base a produção e caracterização de células solares fotovoltaicas de junção dupla, pelo processo de PECVD, compostas por uma camada de silício amorfo e outra de silício nanocristalino e tem como objectivo o aumento da eficiência de conversão deste tipo de células através da optimização de processos de produção.

O trabalho de investigação foi desenvolvido ao longo de cerca de 6 meses nas instalações do CEMOP e do CENIMAT da FCT-UNL, onde foram produzidas e caracterizadas várias células de junção simples de silício amorfo e de silício nanocristalino, bem como três células de junção dupla (micromorfos).

Esta tese divide-se em 6 capítulos:

- Introdução
- Fundamentos teóricos
- Sistemas de produção e caracterização
- Descrição experimental
- Discussão dos resultados
- Conclusões

Foram testadas diferentes receitas de deposição para as camadas p-i-n e para as camadas de AZO, assim como diferentes tempos e temperaturas de recozimento das células. As células produzidas e as camadas intrínsecas depositadas separadamente foram caracterizadas sob vários aspectos, tais como, determinação das curvas I-V, resposta espectral e eficiência quântica, medição de condutividade no escuro e fotocondutividade, e elipsometria espectroscópica. Os resultados obtidos foram comparados entre si e apresentadas as respectivas conclusões.

Palavras-chave: Silício amorfo, células micromorfos, *tandem*, filmes finos, elipsometria;

Abstract

This dissertation aims at the production and characterization of photovoltaic double junction solar cells by PECVD process, comprising a layer of amorphous silicon and another of nanocrystalline silicon with the objective of increasing the conversion efficiency of this type of cells by optimizing production processes.

The research was carried out over a period of about 6 months in CEMOP and CENIMAT of FCT-UNL, being produced and characterized several single junction amorphous and nanocrystalline silicon solar cells and also three double-junction cells (micromorph).

This thesis is divided into six chapters:

- Introduction
- theoretical basis
- Production and characterization systems
- Experimental description
- Discussion of results
- Conclusions

Different deposition recipes have been tested to produce the p-i-n and the AZO layers, also different annealing temperatures and time were evaluated. The cells produced and the intrinsic layers separately deposited were characterized by means of IV curves, spectral response and quantum efficiency, measurement of dark conductivity and photoconductivity, and spectroscopic ellipsometry. The results were compared and presented the respective conclusions.

Keywords: Amorphous silicon, micromorph cells, tandem, thin films, ellipsometry

Índice de matérias

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Introdução..... | 1 |
| 1.1 | Objectivo..... | 1 |
| 1.2 | Motivação | 1 |
| 1.3 | Resumo do trabalho realizado | 1 |
| 1.4 | Contribuições originais | 2 |
| 2 | Fundamentos teóricos..... | 3 |
| 2.1 | História da tecnologia fotovoltaica..... | 3 |
| 2.2 | Efeito fotovoltaico | 4 |
| 2.3 | Funcionamento da célula solar | 4 |
| 2.3.1 | Modelo eléctrico da célula fotovoltaica..... | 5 |
| 2.4 | Materiais semicondutores | 8 |
| 2.4.1 | Semicondutores intrínsecos | 8 |
| 2.4.2 | Semicondutores extrínsecos | 9 |
| 2.5 | Silício cristalino | 9 |
| 2.6 | Células de filme fino | 10 |
| 2.6.1 | Silício amorfo..... | 12 |
| 2.6.2 | Silício amorfo hidrogenado..... | 13 |
| 2.6.3 | Silício protocristalino e silício polimorfo..... | 14 |
| 2.6.4 | Silício microcristalino e silício nanocristalino..... | 14 |
| 2.7 | Células de junção dupla (tandem) a-Si:H / nc-Si:H..... | 15 |
| 2.7.1 | Estrutura p-i-n..... | 16 |
| 2.7.2 | Camadas constituintes da célula micromorfa | 17 |
| 2.8 | Efeito de Staebler-Wronski..... | 21 |
| 2.9 | Diluição de hidrogénio | 22 |
| 3 | Sistemas de produção e deposição | 23 |
| 3.1 | PVD | 23 |
| 3.2 | Evaporação térmica em vácuo..... | 23 |
| 3.3 | Pulverização catódica assistida por rádio frequência | 24 |
| 3.4 | CVD | 24 |
| 4 | Descrição experimental..... | 27 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.1 | Produção das células | 27 |
| 4.1.1 | TCO | 27 |
| 4.1.2 | Deposição das camadas p-i-n | 27 |
| 4.1.3 | Deposição da camada de AZO | 29 |
| 4.1.4 | Deposição do contacto posterior em alumínio | 31 |
| 4.1.5 | Dry-etching | 31 |
| 4.1.6 | Recozimento | 32 |
| 4.2 | Caracterização das células | 33 |
| 4.2.1 | Curva I-V | 33 |
| 4.2.2 | Elipsometria espectroscópica | 34 |
| 4.2.3 | Condutividade em função da temperatura e fotocondutividade | 35 |
| 4.2.4 | Resposta espectral e eficiência quântica | 37 |
| 5 | Apresentação e discussão dos resultados | 41 |
| 5.1 | Curva I-V das células nanocristalinas | 41 |
| 5.1.1 | Influência do AZO | 41 |
| 5.1.2 | Influência do cadinho na deposição do alumínio | 43 |
| 5.2 | Curva I-V das células amorfas | 44 |
| 5.2.1 | Influência da camada AZO | 44 |
| 5.3 | Influência do recozimento | 46 |
| 5.4 | Elipsometria das camadas intrínsecas amorfas | 48 |
| 5.5 | Elipsometria das camadas intrínsecas nanocristalinas | 51 |
| 5.6 | Condutividade eléctrica das camadas intrínsecas amorfas | 53 |
| 5.7 | Condutividade eléctrica das camadas intrínsecas nanocristalinas | 55 |
| 5.8 | Células micromorfas | 56 |
| 5.8.1 | Curvas I-V | 56 |
| 5.8.2 | Resposta espectral e eficiência quântica | 59 |
| 5.9 | Tabelas – resumo | 60 |
| 6 | Conclusões | 63 |
| 6.1 | Perspectivas futuras | 64 |
| 7 | Bibliografia | 67 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 - Fluxo de electrões da camada n para a camada p numa célula solar iluminada através de um fio condutor externo [14]. | 5 |
| Figura 2.2 - Modelo equivalente de uma célula solar ideal. | 6 |
| Figura 2.3 - Modelo equivalente de uma célula solar real. | 7 |
| Figura 2.4 - Semicondutor extrínseco do tipo-n (a) e do tipo-p (b). | 9 |
| Figura 2.5 - Estrutura cristalina do silício (adaptado de [18]). | 10 |
| Figura 2.6 - Estrutura p-i-n e estrutura n-i-p [28]. | 12 |
| Figura 2.7 - Distribuição de estados no a-Si:H com diferentes níveis de incorporação de hidrogénio [31]. | 13 |
| Figura 2.8 - Estrutura de uma célula micromorfa (adaptado de [29]). | 16 |
| Figura 2.9 - Evolução dos nanocristais com o aumento da diluição de hidrogénio [44]. | 22 |
| Figura 3.1 - Esquema do sistema de deposição por PECVD (1 câmara). | 25 |
| Figura 4.1 - Configuração estrutural das células micromorfas. | 27 |
| Figura 4.2 - Sistema de PECVD da câmara limpa do CEMOP – a) controladores de pressão e temperatura e medidores de fluxo (massflows); b) sistemas de controlo; c) câmaras de deposição. | 28 |
| Figura 4.3 - Máscara utilizada para a deposição do AZO e do alumínio. | 30 |
| Figura 4.4 - Evaporador térmico resistivo. | 31 |
| Figura 4.5 - Sistema de erosão por via seca (através de plasma) do CEMOP. | 32 |
| Figura 4.6 - Sistema utilizado para o recozimento das células. | 33 |
| Figura 4.7 - Simulador solar. | 33 |
| Figura 4.8 - Elipsómetro espectroscópico de modulação de fase do CENIMAT. | 34 |
| Figura 4.9 - Sistema para medição da condutividade no escuro e da fotocondutividade. | 35 |
| Figura 4.10 - Contactos de alumínio para medição de condutividades | 36 |
| Figura 4.11 - Sistema para medição da resposta espectral e eficiência quântica do CEMOP. | 38 |
| Figura 4.12 - Esquema do sistema de medição de resposta espectral e eficiência quântica. | 39 |
| Figura 5.1 - Gráficos das curvas I-V das células M53A M53B. | 42 |
| Figura 5.2 - Gráficos da resposta espectral e da eficiência quântica das células M53A e M53B. | 42 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.3 - Gráficos das curvas I-V da célula M56A e da célula M56B. | 43 |
| Figura 5.4 - Esquema de deposição dos contactos da amostra M52. | 44 |
| Figura 5.5 - Curva I-V da célula M52A. | 45 |
| Figura 5.6 - Curva I-V da célula M52B. | 45 |
| Figura 5.7 - Curva I-V da célula M52C. | 46 |
| Figura 5.8 - Gráficos da resposta espectral e da eficiência quântica da célula M75. | 48 |
| Figura 5.9 - Espessura das camadas MI137 e MI142. | 49 |
| Figura 5.10 - Densidade das camadas MI137 e MI142. | 49 |
| Figura 5.11 - Factor de dispersão do oscilador de Lorentz (ϵ) das camadas MI137 e MI142. .. | 50 |
| Figura 5.12 - Hiato (E_g) das camadas MI137 e MI142. | 50 |
| Figura 5.13 - Espessura das camadas MI141 e MI147. | 51 |
| Figura 5.14 - Percentagem de silício cristalino das camadas MI141 e MI147. | 52 |
| Figura 5.15 - Percentagem de silício amorfo das camadas MI141 e MI147. | 52 |
| Figura 5.16 - Energia de activação das camadas MI137 e MI142. | 53 |
| Figura 5.17 - Condutividade no escuro (a 25°C) das camadas MI137 e MI142. | 53 |
| Figura 5.18 - Fotossensibilidade das camadas MI137 e MI142. | 54 |
| Figura 5.19 - Energia de activação das camadas MI141 e MI147. | 55 |
| Figura 5.20 - Condutividade no escuro (a 25°C) das camadas MI141 e MI147. | 55 |
| Figura 5.21 - Fotossensibilidade das camadas MI141 e MI147. | 56 |
| Figura 5.22 - Curva I-V da célula T5. | 57 |
| Figura 5.23 - Curva I-V da célula T6A (AZO 50nm). | 57 |
| Figura 5.24 - Curva I-V da célula T6B (AZO 75nm). | 58 |
| Figura 5.25 - Curva I-V da célula T7A (AZO NC). | 58 |
| Figura 5.26 - Curva I-V da célula T7B (AZO NC + AZO C). | 59 |
| Figura 5.27 - Resposta espectral e eficiência quântica da célula T6. | 59 |
| Figura 5.28 - Resposta espectral e eficiência quântica da célula T7. | 60 |

Índice de tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 4.1 - Constituição das garrafas de trimetilborano e de fosfina..... | 28 |
| Tabela 4.2 - Parâmetros de deposição das células micromorfes..... | 29 |
| Tabela 4.3 - Potência de deposição do AZO por intervalo de tempo. | 30 |
| Tabela 5.1 - Parâmetros de deposição da M53B em relação à M53A. | 41 |
| Tabela 5.2 - Resultados do recozimento da amostra M75A..... | 47 |
| Tabela 5.3 - Resultados do recozimento da amostra M75B..... | 47 |
| Tabela 5.4 - Resultados do recozimento da amostra M75C..... | 47 |
| Tabela 5.5 - Parâmetros de deposição da MI147 em relação à MI141. | 51 |
| Tabela 5.6 - Amostra M53 com AZO150 e com AZO 151 | 60 |
| Tabela 5.7 - Amostra M56 com cadinho tipo basket e com cadinho tipo barquinha | 60 |
| Tabela 5.8 - Amostra M75 com diferentes tempos e temperaturas de recozimento | 61 |
| Tabela 5.9 - Amostras micromorfes | 61 |

Lista de abreviaturas

| | |
|----------------|--|
| AM | <i>Air mass</i> |
| AZO | Óxido de zinco com alumínio |
| a-Si | Silício amorfo |
| a-Si:H | Silício amorfo hidrogenado |
| c-Si | Silício cristalino |
| CVD | <i>Chemical vapor deposition</i> |
| LED | Light emitting diode |
| μc-Si:H | Silício microcristalino |
| nc-Si:H | Silício nanocristalino |
| PECVD | <i>Plasma enhanced chemical vapor deposition</i> |
| P-I-N1 | Primeira camada da célula micromorfa (frontal) |
| P-I-N2 | Segunda camada da célula micromorfa (posterior) |
| pm-Si | Silício polimorfo |
| p-Si:H | Silício protocristalino |
| PVD | <i>Physical vapor deposition</i> |
| RF | Radio-frequência |
| Sccm | <i>Standard cubic centimeters per minute</i> |
| TCO | <i>Transparent conductive oxide</i> |
| TMB | Trimetilborano |
| VHF | <i>Very High Frequency</i> |

Lista de símbolos

| | |
|----------|---|
| A | Parâmetro de densidade |
| a | Factor de qualidade do díodo |
| α | Coeficiente de absorção |
| C | Factor de dispersão do oscilador de Lorentz |
| c | Velocidade da luz |
| d | Espessura |

| | |
|---------------------------------|---|
| E_a | Energia de activação |
| E_g | Energia do hiato |
| FF | Factor de forma |
| h | Constante de Planck |
| I | Corrente |
| I_0 | Corrente de saturação do díodo |
| I_D | Corrente no díodo |
| I_f | Corrente fotogerada |
| I_m | Corrente no ponto de potência máxima |
| I_{sc} | Corrente de curto-circuito |
| J | Densidade de corrente |
| J_{sc} | Densidade de corrente de curto-circuito |
| K | Constante de Boltzmann |
| λ | Comprimento de onda |
| η | Eficiência de conversão |
| P | Potência |
| Q | Eficiência quântica |
| q | Carga de um electrão |
| R | Resistência |
| R | Resposta espectral |
| R_d | Taxa de deposição |
| R_p | Resistência em paralelo |
| R_s | Resistência em série |
| S | Fotossensibilidade |
| σ | Condutividade |
| σ_d | Condutividade no escuro |
| σ_{ph} | Fotocondutividade |
| T | Temperatura |
| V | Tensão |
| V_m | Tensão no ponto de potência máxima |
| V_{oc} | Tensão de circuito aberto |

1 Introdução

1.1 Objectivo

A presente dissertação teve como base a produção e caracterização de células solares de junção dupla, em filme fino, utilizando como materiais o silício amorfo e o silício nanocristalino, depositados com a técnica de PECVD. O principal objectivo que se pretendeu atingir foi a optimização de processos e receitas de deposição das células, com vista ao aumento da eficiência de conversão das mesmas.

1.2 Motivação

Como finalista de Mestrado em Energias Renováveis – Conversão Eléctrica e Utilização Sustentável, o que me levou a escolher este tema para a minha tese foi, em primeiro lugar, a importância cada vez maior da tecnologia fotovoltaica no actual panorama energético como fonte de energia renovável, uma vez que o sol, principal combustível desta tecnologia, é uma fonte inesgotável e com grande disponibilidade no nosso país. Depois, porque, apesar de ter tido um desenvolvimento bastante considerável nas últimas décadas, esta é uma tecnologia que tem ainda uma grande margem de progressão, nomeadamente, em termos de aumento do rendimento das células e da diminuição dos custos de produção. O tipo de materiais a serem utilizados foi também um factor importante, pois são materiais ainda pouco explorados e cuja vantagem é principalmente o custo de produção, o que é um factor decisivo nos dias que correm.

1.3 Resumo do trabalho realizado

Para o resultado final aqui apresentado, foi necessária uma forte componente prática, nas instalações do CEMOP e do CENIMAT, que passou por um período inicial de adaptação e familiarização com os vários equipamentos e técnicas, seguido de um período experimental, onde foram obtidos os resultados que serviram de base à minha tese.

No decorrer do período experimental, foram produzidas e caracterizadas várias células de junção simples, amorfas e nanocristalinas, com o objectivo de otimizar cada uma das camadas da célula tandem individualmente. Em relação ao processo de deposição são apresentados resultados de experiências com diferentes camadas de AZO, tanto em células amorfas como em células nanocristalinas, resultados da influência da variação de alguns parâmetros de deposição em camadas intrínsecas, e resultados da influência do tipo de cadinho na deposição dos contactos metálicos. Depois do processo de deposição, são também

apresentados resultados de experiências com diferentes tempos e temperaturas de recozimento.

Os resultados obtidos referem-se a medições das curvas I-V, ensaios de elipsometria e de condutividade eléctrica, medição de resposta espectral e de eficiência quântica, e apresentam-se geralmente sob a forma de gráficos, com os respectivos comentários e conclusões.

De salientar ainda que esta tese permitiu obter uma formação alargada e consolidada sobre as técnicas produção e caracterização de células solares de silício amorfo e nanocristalino e respectivos filmes.

1.4 Contribuições originais

Algumas das experiências realizadas e descritas nesta tese, bem como alguns dos resultados obtidos, são originais e, portanto, não tiveram base de comparação.

A produção de células de junção dupla em filme fino com utilização de silício amorfo em conjunto com silício nanocristalino foi, ao que se sabe, feito pela primeira vez em laboratório durante o decorrer desta tese, pelo que, os resultados apresentados poderão servir de base a trabalhos futuros no desenvolvimento deste tipo de células.

2 Fundamentos teóricos

2.1 História da tecnologia fotovoltaica

As tecnologias para produção de electricidade a partir da luz solar consistem essencialmente na utilização de materiais semicondutores em dispositivos que transformem directamente a radiação solar em energia eléctrica – efeito fotovoltaico.

A descoberta do efeito fotovoltaico é normalmente atribuída a A. Edmond Becquerel, que descobriu em 1839 que duas placas metálicas mergulhadas num electrólito produziam uma diferença de potencial quando expostas à luz [1]. Em 1873, Willoughby Smith descobriu o efeito fotovoltaico num material semicondutor, o Selénio [2]. Três anos depois, W. G. Adams e R. E. Day construíram a primeira célula fotovoltaica (com um rendimento de menos de 1%) utilizando também o Selénio, demonstrando desta forma que era possível transformar luz em electricidade com um material sólido [3].

No entanto, a compreensão física do fenómeno fotovoltaico só foi possível após Max Planck ter estabelecido a teoria quântica em 1900 [4] e Albert Einstein ter explicado, em 1905, o efeito fotoelétrico [5].

O feito que marca o início da geração fotovoltaica foi a produção, em 1954, de uma célula de silício cristalino com uma eficiência de conversão de cerca de 6% por Chapin et al. nos Laboratórios Bell [6]. A partir deste ponto foi percebido que as células solares tinham potencialidade e eram uma boa solução para a produção de electricidade em locais remotos, o que, conciliado com a rápida expansão da indústria espacial nessa altura, contribuiu muito para o desenvolvimento desta tecnologia. Por outro lado, com o choque petrolífero em 1973 renovou-se o interesse das tecnologias fotovoltaicas e foram impulsionadas as suas aplicações terrestres, devido aos incentivos de vários programas de investigação científica com o principal objectivo de aumentar o rendimento e a redução nos custos de produção.

Em contrapartida, a estabilização do preço do petróleo na década de 80 contribuiu para estabilizar o desenvolvimento da indústria fotovoltaica mas, apesar disso, prosseguiu a investigação para o desenvolvimento de novos materiais e novas tecnologias embora a um ritmo mais baixo.

Actualmente, o mercado fotovoltaico continua a crescer rapidamente a nível mundial, com quase 40 GW instalados no final de 2010 e mais de 29 GW ligados à rede eléctrica no final de 2011 [7]. Apesar de o ritmo de crescimento dos últimos anos (30-40%/ano) ter abrandado no ano de 2012, as previsões da EPIA apontam para que, em 2020, entre 4-12% da electricidade produzida na União Europeia seja de origem fotovoltaica e que este valor aumente para 10-25% em 2030 [8].

2.2 Efeito fotovoltaico

O efeito fotovoltaico consiste na conversão directa de luz em energia eléctrica, com utilização de materiais semicondutores. Basicamente, com a absorção de radiação electromagnética é criada uma corrente e uma diferença de potencial eléctrico nas extremidades de uma junção semicondutora – célula solar.

Convém referir que o efeito fotovoltaico, apesar de relacionado com o efeito fotoeléctrico, é ligeiramente diferente. No efeito fotoeléctrico, quando os electrões são expostos a radiação com energia suficiente são expelidos da superfície de um material, enquanto no efeito fotovoltaico os electrões são transferidos entre bandas de energia diferentes dentro do próprio material.

2.3 Funcionamento da célula solar

A luz pode ser considerada como um fluxo de fotões que transportam energia. Quando a luz incide num material semicondutor, os fotões colidem com os electrões e, se tiverem energia igual ou superior ao hiato energético (E_g) do semicondutor, fazem com que estes saltem da banda de valência para a banda de condução do material. Quando um electrão é excitado da banda de valência para a banda de condução, deixa no seu lugar um buraco. Assim, quando um electrão salta para a banda de condução, dá origem a dois transportadores de carga, o electrão (com carga negativa) e o buraco (com carga positiva), o que origina uma corrente eléctrica dentro da estrutura cristalina do semicondutor. No entanto, o buraco que se cria na banda de valência acaba por ser rapidamente preenchido por outro electrão (efeito de recombinação), e este efeito leva a que o cristal semicondutor se considere electricamente neutro, pois a concentração de electrões é igual à concentração de buracos [9] [10].

Um semicondutor intrínseco é um material semicondutor puro, sem impurezas, e uma das características é não possuir portadores de carga estruturalmente livres. Assim, para que se possa utilizar a energia eléctrica gerada no interior da estrutura cristalina de um material semicondutor puro, é necessário alterar essa estrutura introduzindo impurezas que alteram as suas ligações atómicas, alterando de forma controlada a concentração de portadores de carga. Este procedimento designa-se por dopagem. A dopagem consiste na introdução de elementos químicos na estrutura cristalina do semicondutor originando semicondutores do tipo N, carregados negativamente e do tipo P, com carga positiva [11].

Uma célula solar fotovoltaica é composta por diferentes camadas de materiais semicondutores com, pelo menos, uma camada de material tipo-n (normalmente mais fina) e uma camada tipo-p (mais espessa). Quando a camada tipo-p está em contacto com a camada tipo-n, à temperatura ambiente, ocorre logo a difusão dos portadores de carga na zona da junção (junção P-N), isto é, os electrões livres da camada tipo-n ocupam os buracos da

camada tipo-p, dando origem à formação de um campo eléctrico na zona da junção P-N. Quando a luz atinge a superfície da célula, os fotões com energia igual ou superior ao hiato do semiconductor são absorvidos aumentando a geração de pares electrão-buraco (fotocorrente), que por sua vez aumentam ainda mais o campo eléctrico na junção P-N criando uma região de depleção, que impede que os electrões continuem a fluir através da junção. Entretanto, através da utilização de um circuito condutor externo que ligue a região do tipo-n à região do tipo-p, os electrões em excesso na camada n irão deslocar-se através do circuito externo para a camada p para se combinarem com o excesso de buracos, gerando assim um fluxo de electrões da camada N para a camada P (Figura 2.1). Este fluxo mantém-se enquanto a luz incidir na célula e a intensidade da corrente eléctrica gerada é proporcional à intensidade da luz incidente [12][13][14].

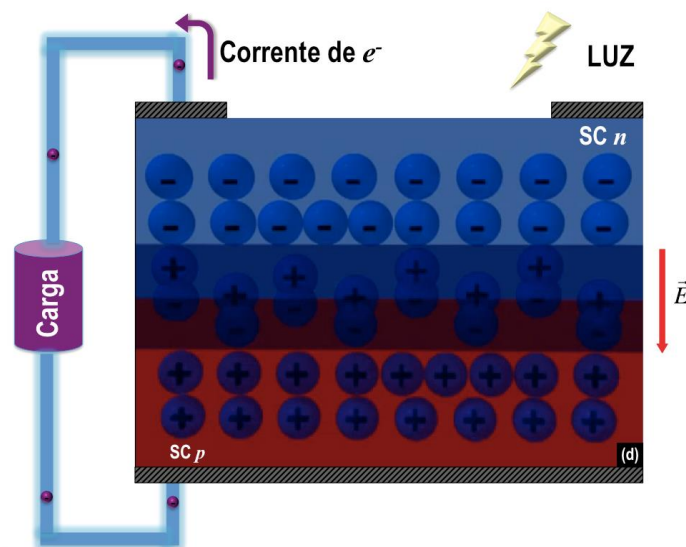


Figura 2.1 - Fluxo de electrões da camada n para a camada p numa célula solar iluminada através de um fio condutor externo [14].

2.3.1 Modelo eléctrico da célula fotovoltaica

As características de funcionamento de uma célula fotovoltaica têm por base o modelo de funcionamento de um díodo. Sendo assim, o esquema eléctrico de uma célula solar pode ser representado, de uma forma simplificada, como mostra a Figura 2.2.

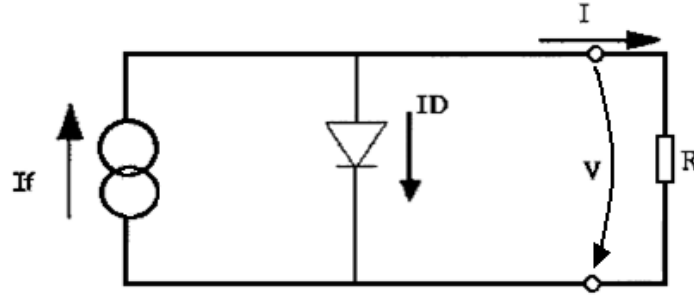


Figura 2.2 - Modelo equivalente de uma célula solar ideal.

Este é um modelo simplificado que representa uma célula ideal, isto é, considera-se que a célula não tem imperfeições que possam levar a quedas de tensão ou fugas de corrente. Consiste numa fonte de corrente, um díodo e uma carga, sendo R a resistência da carga, V a tensão nos terminais da célula, I_f a fotocorrente ou corrente fotogerada, I_D a corrente no díodo e I a corrente de aplicação gerada pela célula.

Se aplicarmos a lei de Kirchhoff no modelo, substituindo I_D pela expressão da corrente num díodo, resulta que:

$$I = I_f - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{aKT}\right) - 1 \right]$$

(Equação 2.1)

A partir desta equação podemos calcular o valor da tensão de circuito aberto, V_{oc} , e o valor da corrente de curto-circuito, I_{sc} , quando $I=0$ ou $V=0$, respectivamente, resultando nas expressões:

$$V_{oc} = \frac{aKT}{q} \ln\left(\frac{I_f + I_0}{I_0}\right)$$

(Equação 2.2)

$$I_{sc} = I_f$$

(Equação 2.3)

Como foi referido, trata-se de um modelo simplificado onde não são consideradas as imperfeições da célula. Desta forma, o esquema não é válido para uma célula real, onde nem toda a corrente gerada é fornecida à carga uma vez que qualquer célula apresenta correntes de fuga e quedas de tensão. Estas perdas podem ser quantificadas e representadas por uma resistência em série, R_s , e uma resistência em paralelo, R_p .

A resistência em série representa as perdas associadas à resistência dos contactos e o seu valor ideal seria zero.

$$R_s \cong \left(\frac{dV}{dI} \right)_{V=0}$$

(Equação 2.4)

A resistência em paralelo representa as fugas de corrente na célula e o seu valor ideal seria infinito.

$$R_p \cong \left(\frac{dV}{dI} \right)_{I=0}$$

(Equação 2.5)

Assim, o esquema eléctrico de uma célula solar real é apresentado na Figura 2.3 [15].

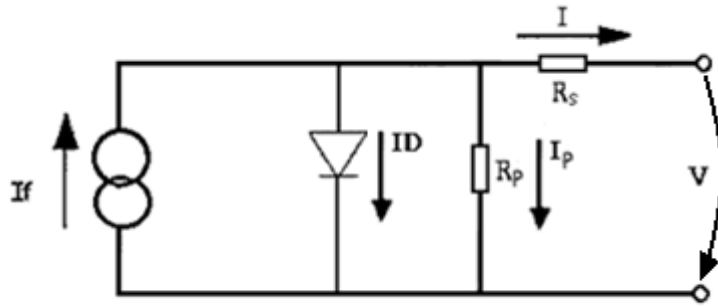


Figura 2.3 - Modelo equivalente de uma célula solar real.

A corrente de aplicação gerada pela célula, I , passa então a ser dada por:

$$I = I_f - I_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(V + R_s I)}{aKT} \right] - 1 \right\} - \frac{V + R_s I}{R_p}$$

Equação 2.6

Onde I_0 é a corrente de saturação do díodo (representa os portadores livres que podem fluir através da junção), q corresponde à carga de um electrão, a é o factor de qualidade do díodo, K é a constante de Boltzman e T a temperatura da célula.

A potência máxima da célula corresponde ao valor máximo de potência que a célula pode produzir e é igual ao produto de I_m por V_m , que são, respectivamente, os valores de corrente e tensão correspondentes ao ponto de potência máxima.

O factor de forma é a razão entre a potência máxima e a potência máxima teórica (que é o produto entre V_{oc} e I_{sc}) e, portanto, assume sempre um valor menor que 1.

$$F.F. = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

(Equação 2.7)

O rendimento da célula, ou eficiência de conversão, é dado pelo quociente entre a potência de saída e a potência da luz incidente na célula, sendo calculado da seguinte forma:

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{luz}}$$

(Equação 2.8)

2.4 Materiais semicondutores

Os semicondutores são materiais sólidos geralmente cristalinos, com uma condutividade eléctrica maior que um material isolante e menor que um condutor. No entanto, os valores de condutividade nestes materiais são variáveis e podem ser controlados através do aumento de temperatura, exposição a radiação electromagnética e com introdução de impurezas. Existem materiais semicondutores de dois tipos: intrínsecos e extrínsecos.

2.4.1 Semicondutores intrínsecos

Como já foi referido, um semicondutor intrínseco é um material puro onde a concentração de electrões é igual à concentração de buracos e a condutividade eléctrica é estabelecida pelas suas propriedades condutoras próprias, em que tanto os electrões como os buracos actuam como transportadores de carga, movendo-se sob a acção de um campo eléctrico. O silício cristalino não dopado pertence a esta categoria.

Os materiais semicondutores comportam-se como materiais isolantes à temperatura de 0°K, mas com o aumento de temperatura, a excitação térmica, bem como a incidência de fotões com energia igual ou superior ao hiato energético do material, fazem com que os electrões (carga negativa) saltem da banda de valência para a banda de condução e deixem no seu lugar um buraco (carga positiva) produzindo pares electrão-buraco (efeito de geração). No entanto, os buracos acabam por ser preenchidos por outros electrões (efeito de recombinação). Nos materiais semicondutores intrínsecos, como a concentração de electrões é igual à concentração de buracos, a taxa de geração acaba por ser igual à taxa de recombinação, o que os torna electricamente neutros.

Mas na prática, para aplicações fotovoltaicas, o que nos interessa é a junção de um material semicondutor onde o número de electrões livres seja bem superior ao número de buracos, com um material semicondutor onde o número de buracos seja bem superior ao número de electrões livres, para que possa ser produzida corrente eléctrica. Isto é conseguido adicionando impurezas (átomos de outro tipo) ao material semicondutor intrínseco, que passa a designar-se semicondutor extrínseco [16].

2.4.2 Semicondutores extrínsecos

Os semicondutores extrínsecos são materiais que contêm na sua rede átomos distintos dos átomos da rede cristalina original. Para aumentar o número de portadores de carga livres (positivos ou negativos) num material semiconductor intrínseco, são-lhe adicionadas, de forma controlada, pequenas quantidades de outro material com mais ou menos electrões na banda de valência que o material intrínseco. Este processo, designado de dopagem, vai alterar o equilíbrio entre os electrões e os buracos no semiconductor intrínseco modificando as suas propriedades eléctricas.

Os semicondutores extrínsecos podem ser do tipo n ou do tipo p, dependendo do dopante adicionado ser pentavalente ou trivalente. No caso do semiconductor tipo n, os portadores de carga maioritários são os electrões e no tipo p, os portadores de carga maioritários são os buracos, como exemplificado na Figura 2.4.

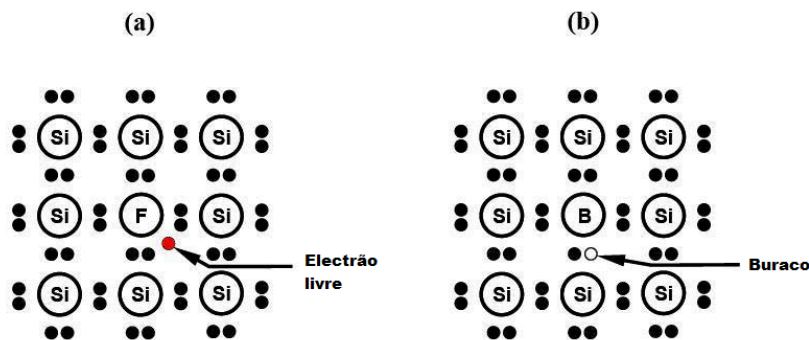


Figura 2.4 - Semiconductor extrínseco do tipo-n (a) e do tipo-p (b).

2.5 Silício cristalino

O silício cristalino é um material semiconductor, com as bandas de valência e de condução separadas por um hiato energético de aproximadamente 1,12 eV. É um elemento onde cada átomo se encontra ligado a quatro átomos vizinhos por meio de ligações covalentes de forma periódica, originando uma rede cristalina cúbica, onde todas as ligações têm o mesmo comprimento e ângulos de ligação bem definidos e a ordem se mantém a longa distância [17]. Nesta estrutura cristalina, cada um dos quatro electrões de valência de um átomo é compartilhado com um electrão do átomo vizinho, de modo que dois átomos adjacentes compartilham os dois electrões (Figura 2.5).

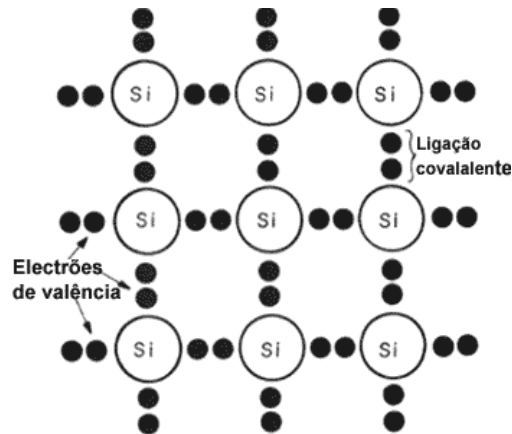


Figura 2.5 - Estrutura cristalina do silício (adaptado de [18]).

O silício, sendo o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, encontra-se normalmente sob a forma de dióxido de silício e não no seu estado puro, pelo que é necessário separá-lo do oxigénio. Este é um processo já bem desenvolvido há vários anos pela indústria electrónica, conseguindo-se obter um grau de pureza de 99,999999% [19]. Este material de alta qualidade pode então ser processado de várias formas, podendo ser utilizado, por exemplo, para a produção de células monocristalinas ou policristalinas [20].

O silício monocristalino é o material mais usado na indústria fotovoltaica [11], e as células monocristalinas representam a primeira geração de células solares. A produção deste tipo de células é feita fundamentalmente pelo processo de Czochralski [20], e apesar de terem rendimentos relativamente elevados (16-23%) [21], a sua produção é muito cara em relação a outros materiais como o silício nanocristalino ou o silício amorfo, exigindo grandes quantidades de energia e muito desperdício de material.

As células policristalinas, constituídas por um número muito elevado de pequenos cristais, têm um custo de produção inferior às de silício monocristalino por necessitarem de um processo de preparação das células menos rigoroso e com menos energia. Em contrapartida, as imperfeições dos cristais e as descontinuidades na estrutura molecular dificultam o movimento de electrões e facilitam o processo de recombinação com os buracos, o que faz com que apresentem rendimentos inferiores.

2.6 Células de filme fino

O desenvolvimento das células solares fabricadas em filmes finos tem vindo a ganhar cada vez mais importância nos últimos anos. O processo consiste basicamente na aplicação de

camadas muito finas de materiais semicondutores, a partir de fontes gasosas, através de métodos que incluem deposição química de vapores assistida por plasma activada por sinal de rádio frequência ou por temperatura [22],[23].

Estes processos, quando comparados com a tecnologia de produção do silício cristalino, apesar de os rendimentos obtidos serem ainda relativamente baixos, devido essencialmente à maior densidade de defeitos, oferecem grandes vantagens ao nível dos custos de produção uma vez que as temperaturas de produção se situam entre os 200°C e os 500°C, muito abaixo das temperaturas de fabrico das células de silício cristalino que vão até aos 1500°C.

Outras vantagens são, por exemplo, não estarem limitadas a tamanhos standard e o desperdício de materiais ser significativamente menor, além de que apresentam um melhor aproveitamento para baixos níveis de radiação e para radiações do tipo difusa [20].

Devido às potencialidades desta tecnologia em termos de redução de custos de produção, e uma vez que o seu maior defeito é o baixo rendimento, têm vindo a ser desenvolvidas várias soluções para ultrapassar as limitações inerentes aos filmes finos. Estas soluções passam, por exemplo, por sistemas de aprisionamento de luz ("light trapping") fazendo com que, através de camadas texturizadas, haja diminuição muito significativa das perdas por reflexão da luz [24][25], ou sistemas de processamento térmico para melhorar a cristalinidade, reduzindo os defeitos.

As configurações estruturais das células de filme fino podem ser de vários tipos [26] [27], e de junção simples ou multijunção - células tandem. Para células de junção simples existe, por um lado, a estrutura p-i-n, onde a célula é depositada sobre um substrato transparente (normalmente de vidro) com uma camada de óxido condutor transparente (TCO - transparent oxide conductor), e por outro lado a estrutura n-i-p, em que a célula é depositada sobre um substrato opaco metálico que tem a dupla função de contacto eléctrico posterior e de camada reflectora (Figura 2.6) [28]. Independentemente do tipo de estrutura adoptada, a luz deverá entrar sempre pela camada p, isto porque a mobilidade dos electrões é de cerca de uma a duas ordens de grandeza superior à dos buracos, o que significa que os electrões necessitam de menos energia para se deslocarem da camada n para a camada p do que os buracos para se deslocarem da camada p para a camada n. Assim, a luz deverá incidir na camada p para que a taxa de recolha dos buracos seja igual à taxa de recolha de electrões.

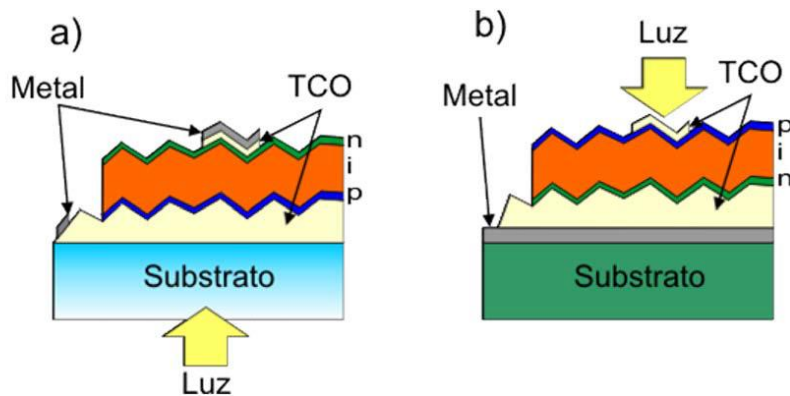


Figura 2.6 - Estrutura p-i-n e estrutura n-i-p [28].

2.6.1 Silício amorfo

Quando os ângulos e comprimentos das ligações covalentes do silício se encontram distorcidos ou quando existem falhas na coordenação tetraédrica, como ligações incompletas ou pendentes, deixa de existir periodicidade mantendo-se apenas uma ordem relativa a curta distância. Um material com estas características designa-se por silício amorfo (a-Si). Este material absorve a radiação solar de uma forma muito mais eficiente que o silício cristalino, o que possibilita a deposição de películas de silício amorfo muito mais finas sobre vários tipos de substratos (vidro, plástico, metal, etc.), tornando o processo de fabrico ainda mais barato que o silício policristalino [15].

O silício amorfo puro, não tendo uma estrutura cristalina, apresenta vários defeitos estruturais (cerca de 10^{21} por cm^3) que provocam tensões internas e aumentam bastante a recombinação dos electrões com os buracos, pelo que as suas propriedades optoelectrónicas o tornam um material inadequado para aplicação em células fotovoltaicas. No silício cristalino, qualquer átomo que esteja fora do seu lugar na organização da rede cristalina forma um defeito, mas no silício amorfo só é considerado um defeito se um átomo possuir ligações a mais ou a menos com os seus vizinhos (defeito de coordenação), uma vez que a única característica estrutural deste material é o número de coordenação. Os defeitos de coordenação podem ser ligações flutuantes, quando um átomo se liga a 5 átomos vizinhos, ou ligações pendentes, que são as mais comuns no silício amorfo e ocorrem quando um átomo se liga a apenas 3 átomos vizinhos.

Uma das vantagens do silício amorfo em relação ao silício cristalino é a facilidade com que diferentes átomos se incorporam na rede. No silício cristalino, a incorporação de átomos com diferentes tamanhos e números de coordenação é muito difícil, devido à organização rígida a que os átomos estão sujeitos na rede cristalina.

Assim, e de modo a melhorar as propriedades optoelectrónicas do silício amorfo, é-lhe adicionada uma pequena quantidade de hidrogénio para compensar as ligações pendentes. A

passivação das ligações pendentes pelo hidrogénio reduz a densidade de defeitos de cerca de 10^{21} cm^{-3} no silício amorfo puro para entre 10^{15} e 10^{16} cm^{-3} no a-Si:H. Este processo permite minimizar os efeitos negativos dos defeitos estruturais do silício amorfo tornando-o apto para ser utilizado em células fotovoltaicas [29].

2.6.2 Silício amorfo hidrogenado

O a-Si:H foi produzido pela primeira vez em 1969 por R.C. Chittick com utilização de uma descarga luminosa de silano com RF, e em 1976, Carlson e Wronski produziram a primeira célula solar com este material [30].

O a-Si:H pode ser criado através de processos de deposição química de vapores (CVD) a partir do silano (SiH_4) e a estrutura resultante é designada de rede aleatória contínua onde, embora não possua ordem a longa distância na estrutura atómica, os átomos estabelecem entre si uma ordem a curta distância e, assim, o conceito de bandas de energia (banda de valência e banda de condução) continua a poder ser utilizado neste material [29]. Por outro lado, o conceito de hiato energético, ou banda proibida (que no silício cristalino corresponde à diferença entre a energia na banda de valência e a energia na banda de condução), não se aplica ao a-Si:H, pois este possui uma distribuição contínua de estados de energia, devido aos defeitos estruturais, entre a banda de condução e a banda de valência. Por outras palavras, os estados das bandas de energia espalham-se pelo hiato dando origem a estados de cauda, junto às bandas de valência e de condução, e a estados profundos perto do nível de Fermi. A densidade destes estados localizados varia com a quantidade de hidrogénio (Figura 2.7). Assim, num semiconductor amorfo, existe um hiato de mobilidades referente às propriedades eléctricas, onde entram simultaneamente transportadores de carga localizados e deslocalizados associados a estados no hiato energético e nas bandas de energia, respectivamente, ou um hiato óptico, referente às propriedades ópticas. No caso do a-Si:H, o hiato de mobilidade, ou hiato óptico, situa-se tipicamente entre 1,7 eV e 1,8 eV [17] [31].

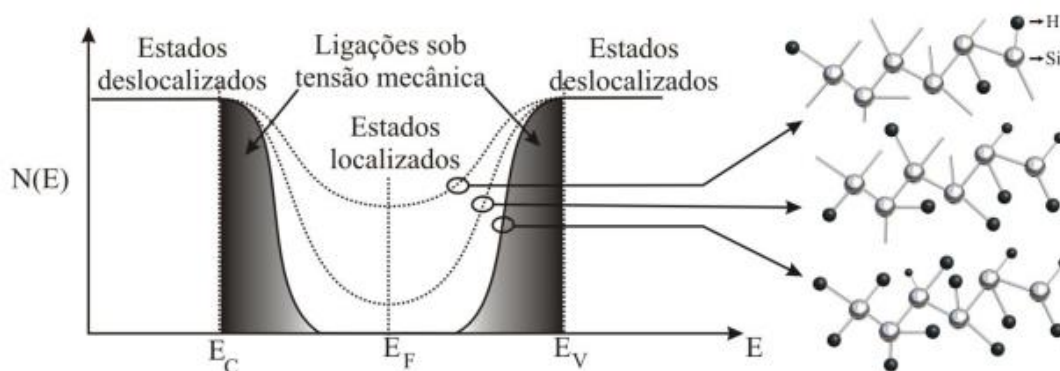


Figura 2.7 - Distribuição de estados no a-Si:H com diferentes níveis de incorporação de hidrogénio [31].

Como já foi referido, o silício amorfo absorve a radiação solar de uma forma muito mais eficiente que o silício cristalino. Isto deve-se ao coeficiente de absorção (α) do a-Si:H ser cerca de uma ordem de grandeza superior ao α do c-Si na região do visível, permitindo o uso de espessuras de a-Si:H muito inferiores às aquelas que seriam precisas com o silício cristalino [30].

Estas características únicas do a-Si:H, em conjunto com outras habituais nos semicondutores cristalinos como a fotoluminescência, fotocondutividade, espectro de absorção relativamente bem definido, etc., e a possibilidade de dopagem, tornaram-no num dos materiais mais promissores para aplicação na produção de filmes finos. As desvantagens mais evidentes em relação ao silício cristalino são o baixo rendimento e o facto de sofrerem um processo de degradação com a exposição à radiação solar, conhecido como efeito de Staebler-Wronski [17].

Nos últimos anos têm vindo a ser produzidos novos materiais hidrogenados para aplicação em células solares com características intermédias que os colocam entre o silício amorfo e o silício monocristalino. São os casos do silício protocristalino (p-Si:H), silício polimorfo (pm-Si:H), silício policristalino (poli-Si:H), silício microcristalino (μ c-Si:H) e silício nanocristalino (nc-Si:H).

2.6.3 Silício protocristalino e silício polimorfo

O silício polimorfo é composto por nanocristais de silício distribuídos aleatoriamente numa matriz de silício amorfo hidrogenado. As propriedades deste material são parecidas às do a-Si:H mas com melhorias significativas ao nível da mobilidade, ordenamento atómico e resistência à degradação luminosa. O silício protocristalino tem uma estrutura bastante parecida à do silício polimorfo, com alguns nanocristais dispersos na matriz amorfa mas com uma estrutura menos condensada, com mais espaços vazios, e com hiato muito menor. No entanto, o processo de crescimento de ambos os materiais é diferente, tal como as suas características optoelectrónicas. O p-Si:H surge num regime de transição entre o a-Si e o μ c-Si:H [32], sendo necessária uma baixa diluição de hidrogénio e uma camada inicial de a-Si para iniciar a deposição do p-Si:H. No pm-Si:H, os nanocristais têm origem no interior do plasma sendo incorporados pela película amorfa em crescimento [31].

2.6.4 Silício microcristalino e silício nanocristalino

Estes materiais têm estruturas idênticas, com propriedades semelhantes às do silício monocristalino [33], sendo que a principal diferença, além do modo como são obtidos, reside no tamanho dos grãos. O silício microcristalino possui grãos cristalinos com tamanhos entre 100 nm e 1 μ m e, quando os grãos têm tamanhos inferiores a 100 nm, temos silício nanocristalino. O coeficiente de absorção é maior na região do infravermelho mas cerca de 10

vezes menor na região do visível em comparação com a-Si, pelo que as camadas terão que ter uma espessura maior [31].

As vantagens deste tipo de material são a sua estabilidade e propriedades eléctricas, idênticas às do silício monocristalino mas com um custo muito menor, e a facilidade com que podem ser dopados.

O silício nanocristalino pode ser depositado utilizando a tecnologia de PECVD, a mesma utilizada para depositar o a-Si:H, conseguindo-se obter um material de alta qualidade. A incorporação deste material em estruturas tandem permitiu atingir eficiências iniciais de 16,3% [34].

2.7 Células de junção dupla (tandem) a-Si:H / nc-Si:H

As células tandem são compostas por materiais diferentes com diferentes hiatos, com o objectivo de absorver uma extensão maior do espectro solar e, portanto, extrair mais energia do sol, o que não é possível com células de junção simples.

Existem diversas configurações possíveis para a estrutura das células tandem, podendo ser de junção dupla, tripla, ou mais (teoricamente não existe limite no número de junções, mas o aumento do custo de produção não torna viável a produção de células com mais de 3 junções), e utilizando diferentes materiais, sendo os mais utilizados o Silício (Si), o Gálio (Ga) e o Germânio (Ge), bem como ligas de semicondutores com outros materiais como Arsenieto de Gálio (GaAs), Fosfeto de Índio Gálio (InGaP), Telureto de Cádmio (CdTe), entre outros.

Com a estrutura tandem, o rendimento máximo teórico das células solares, que é de 28% para células de silício cristalino de junção simples, passa para 86,8% [35], motivando o desenvolvimento de novas tecnologias para aumentar o rendimento efectivo das células. Conseguem-se já, com este tipo de estrutura, eficiências de conversão na ordem dos 43% [36][37][38]. De acrescentar que, em células de multijunção, o efeito do envelhecimento do material é reduzido, uma vez que as camadas individuais são mais finas e, portanto, menos susceptíveis de se degradarem com a luz.

O objectivo deste trabalho consiste no desenvolvimento e optimização de células solares de filme fino de junção dupla (tandem) com silício amorfo e silício nanocristalino. Estas células são também designadas por células micromorfas, por combinarem dois tipos diferentes de silício (amorfo e cristalino). A primeira empresa a produzir módulos de células solares micromorfas de filme fino na Europa foi a Inventux Solar Technologies em Dezembro de 2008 [39], pelo que esta pode ser considerada uma tecnologia ainda muito recente e com bastante margem de progressão. Foram já conseguidas eficiências de cerca de 14% em módulos com área relativamente grande utilizando este tipo de células [40].

A combinação do silício amorfo com o silício nanocristalino nas células micromorfas apresenta várias vantagens pois têm espectros de absorção diferentes (o hiato do a-Si:H é de aproximadamente 1,7-1,8 eV e o do nc-Si:H de 1,4-1,6 eV) e facilmente se combinam os processos de deposição destes materiais. Apesar de serem dois tipos diferentes de silício podem ser ambos depositados com a mesma tecnologia, o PECVD.

A estrutura-tipo de uma célula micromorfa consiste, basicamente, em duas camadas p-i-n (uma de a-Si:H e uma de nc-Si:H) sobrepostas, depositadas sobre um substrato com TCO, e com um contacto com camada reflectora na parte posterior (Figura 2.8). A célula de a-Si:H, por ter um hiato maior, absorve melhor a região do espectro solar correspondente à luz visível e, portanto, é a célula de topo. A camada inferior, de nc-Si:H, ajuda a absorver melhor a energia do espectro relativa ao infravermelho, aumentando assim o espectro de absorção da célula micromorfa e, por conseguinte, a eficiência de conversão da luz solar. De acrescentar ainda que, em células de multijunção, o efeito de degradação do silício nanocristalino com a luz é reduzido pois está mais protegido, uma vez que as camadas de a-Si:H, depositadas no topo da célula tandem, absorvem os fotões com maior energia.

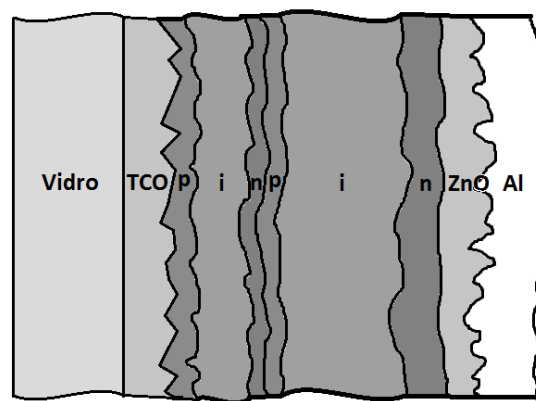


Figura 2.8 - Estrutura de uma célula micromorfa (adaptado de [29]).

2.7.1 Estrutura p-i-n

O a-Si:H dopado possui uma grande densidade de defeitos (cerca de 2 a 3 ordens de grandeza superior ao do a-Si:H intrínseco), pois o processo de dopagem faz com que aumentem as ligações pendentes no material. Por esta razão, o comprimento de difusão dos portadores de carga é muito reduzido, o que impossibilita a utilização de uma junção p-n directa. Assim, introduz-se, entre as camadas dopadas (p e n), uma camada intrínseca (relativamente pura) de a-Si:H, aumentando a longevidade dos portadores de carga. É nesta camada que se dá a absorção da radiação e as camadas dopadas criam o campo eléctrico que separa os portadores de carga livres fotogerados.

2.7.2 Camadas constituintes da célula micromorfa

Neste capítulo serão descritas, de forma resumida, a constituição e as principais características das diferentes camadas de uma célula micromorfa produzida no CEMOP, não especificando todas as possibilidades para cada uma.

2.7.2.1 TCO (contacto frontal)

O contacto frontal das células micromorfas em estudo é composto por um óxido condutor transparente (TCO). Os TCO's podem ser de vários tipos, entre os quais, óxido de índio dopado com estanho (ITO), óxido de índio dopado com zinco (IZO) ou óxido de estanho (SnO_2).

O TCO deve apresentar transmitância e condutividade muito elevadas, bem como um hiato óptico também elevado (cerca de 3,2 eV).

Para o presente estudo todas as células foram depositadas sobre um vidro comercial da empresa Solar Plus, já com o TCO de SnO_2 dopado com flúor incorporado.

2.7.2.2 Camada P1

A camada p1 funciona como camada-janela para a célula. As suas principais características devem ser uma transmitância alta (para que a absorvância seja muito reduzida), uma reflectância baixa, hiato óptico elevado (maior que o da camada intrínseca amorfa) e elevada condutividade.

Para a dopagem desta camada de a-Si:H com Boro, é utilizado Trimetilborano (TMB) $[(\text{CH}_3)_3\text{B}]$, sendo a garrafa utilizada para este efeito composta por 2,5% de TMB, 34,5% de silano e 63% de hidrogénio.

Esta é, tipicamente, a camada com menor espessura da célula tandem, o que contribui muito para a sua elevada transmitância, a qual é ainda melhorada com o aumento do hiato. A texturização anti-reflexo do TCO utilizado, sobre o qual esta camada é depositada, permite reduzir a reflectância. O elevado hiato óptico e elevada condutividade são duas características difíceis de combinar no silício amorfo, portanto é dada prioridade ao hiato para que esta camada não absorva radiação nos mesmos comprimentos de onda que a camada intrínseca. O aumento do hiato óptico da camada p pode ser conseguido de várias formas. Durante o tempo de investigação no CEMOP, o método utilizado consistiu em introduzir uma elevada concentração de metano (CH_4) como fonte de carbono na deposição da camada p, produzindo assim uma liga de a-SiC:H com um hiato maior que o a-Si utilizado para a camada intrínseca, minimizando deste modo as perdas por absorção nesta camada [29]. Existem no entanto

outras formas de o conseguir, por exemplo, introduzindo nanoestruturas, ou silício nanocristalino, na estrutura amorfa [41][42].

A função da camada p1 é estabelecer um campo eléctrico com a camada n1, para recolher os buracos fotogerados na camada i1, absorvendo o mínimo de radiação possível.

2.7.2.3 Camada I1

A camada i1 é a primeira camada de fotogeração. Situa-se entre as duas camadas dopadas (tipo p e tipo n) originando um campo eléctrico interno que separa os portadores aí fotogerados, impedindo a sua recombinação.

Esta camada deve ser uniforme e com o menor número possível de defeitos estruturais, pelo que a sua deposição é feita com pressão mais baixa que nas camadas dopadas, de forma a reduzir a densidade de estados localizados entre as bandas de energia, e a frequência mais alta para aumentar a taxa de deposição. A espessura desta camada é um parâmetro importante pois não pode ser nem muito fina nem muito espessa. Deve ser suficientemente fina para permitir que os fotões com comprimentos de onda superiores a um determinado valor a atravessem mas ao mesmo tempo deve ter uma espessura que potencie a fotogeração nos comprimentos de onda mais baixos. A espessura ideal da camada intrínseca varia de acordo com o hiato do material e com a energia da luz incidente. Para fotões com energia superior a 2,0-2,2 eV, é preferível uma camada intrínseca de a-Si:H mais fina pois com o aumento de espessura, a corrente produzida começa a baixar, porque a relação entre a geração e a recombinação também diminui. O Factor de Forma da célula também tende a diminuir com o aumento de espessura. Para radiação incidente com comprimento de onda na região do vermelho, uma espessura maior é mais eficiente, para a região do azul, é melhor uma camada mais fina. Assim, para diferentes tipos de luz incidente, a espessura da camada intrínseca de a-Si:H pode ou não ser a adequada para obter a maior eficiência [43].

A deposição da camada i1 é iniciada com uma diluição de hidrogénio mais alta nos primeiros segundos e vai diminuindo gradualmente. Isto faz com que a transição do hiato óptico, assim como do índice de refração, entre a camada p1 e a camada i1 seja mais suave, aumentando a transmitância e diminuindo a reflexão. Impede ainda que a camada intrínseca seja contaminada com Boro da camada p1 [29].

2.7.2.4 Camada N1

Para a dopagem da camada n1 é utilizada fosfina (PH_3) (garrafa com 1% de PH_3 , 30% de SiH_4 , 28% de hidrogénio e 41% de Hélio). Na estrutura tandem, a dopagem desta camada tem de ser suficientemente elevada para que se forme uma junção túnel com a camada p2. Assim,

o fluxo de fosfina durante a deposição é muito mais alto que na camada n2 e é também utilizada uma diluição de hidrogénio mais elevada do que na camada p1. Esta camada deve ainda possuir uma elevada condutividade eléctrica e, tal como na camada p1, uma espessura reduzida de modo a ter uma baixa absorvância da radiação que deve chegar à camada i2.

Uma alternativa para esta camada de a-Si:H, é a sua substituição por uma camada tipo-n de nc-Si:Ox:H com alta condutividade. Esta camada teria a dupla função de actuar como camada n, para a formação da junção túnel, e como camada reflectora, para aumentar a corrente da célula de topo [44].

2.7.2.5 Camada P2

Esta é a primeira camada de nc-Si:H. A principal diferença no processo de deposição em relação à camada p1 é a diluição de hidrogénio que é muito maior nesta camada, para que se mantenha o regime de formação de nc-Si:H (ver capítulo 2.9). Deve também ter elevada condutividade, absorvância e reflectância baixas. Na dopagem é também usado o TMB, mas como se trata de silício nanocristalino, o fluxo de TMB para a dopagem é muito menor que na camada p1. No entanto, esta camada deve também ter um pico de dopagem (superior à camada p1) de modo a facilitar a formação da junção-túnel com a camada n1, e um hiato com valor entre o da camada n1 e o da camada i2, que, nesta camada, é controlado através da diluição de hidrogénio em vez da introdução de metano.

2.7.2.6 Camada I2

Esta é a segunda camada de fotogeração da célula e tem a mesma função da camada i1. Esta camada absorve a radiação nos comprimentos de onda mais altos e é constituída por silício nanocristalino intrínseco. Para capturar os fotões com maior comprimento de onda eficazmente, é necessária uma espessura do filme nanocristalino maior que a camada intrínseca de silício amorfo (tipicamente entre 1,5 e 2 μm). Assim, esta camada é produzida com uma taxa de deposição maior para ser economicamente viável. A deposição a muito alta frequência (VHF) com pressão mais alta, utilizada no CEMOP, mostrou ser bastante eficiente pois, por um lado, a alta frequência aumenta a densidade do plasma e reduz a energia dos iões, por outro, a alta potência a muito alta frequência (VHF) assegura uma taxa de deposição elevada e a alta pressão reduz o bombardeamento de iões enquanto permite obter material nanocristalino de boa qualidade. A potência alta tem ainda a vantagem de produzir mais hidrogénio atómico no plasma, o que permite reduzir a diluição de hidrogénio necessária para manter a deposição no regime nanocristalino. Outra abordagem seria utilizar RF mas com pressão e potência mais altas, de modo a operar no regime de deplecção do silano, mas isto necessitaria de um menor espaço entre os eléctrodos [44].

A diluição de hidrogénio nesta camada é também muito elevada, para que se obtenha um material uniforme com bom grau de cristalinidade. Uma técnica interessante para a diluição de hidrogénio consiste em ir alterando continuamente a taxa de diluição durante a deposição de modo a manter o tamanho dos grãos e a fracção de volume cristalino constantes ao longo da direcção de crescimento [45], no entanto, para o presente estudo, a taxa de diluição de hidrogénio manteve-se sempre constante ao longo da deposição desta camada.

Esta camada tem ainda a vantagem de o nc-Si:H não sofrer de degradação induzida pela luz, pois está incorporada na célula inferior, que não está exposta aos fotões com maior energia.

2.7.2.7 Camada N2

Esta camada, tal como a n1, deve ter uma elevada condutividade eléctrica. No entanto, o hiato óptico da camada n2 deve ser um pouco superior ao da camada intrínseca e a sua espessura é limitada, para que a luz transmitida pela junção e posteriormente reflectida pela camada de reflexão atinja novamente a camada i2. As múltiplas passagens de luz dentro da célula, através da utilização de uma camada reflectora adequada, aumentam a absorção de fotões, especialmente daqueles com maior comprimento de onda.

Para a dopagem desta camada é também utilizada fosfina, mas mais uma vez por se tratar se nc-Si:H, o fluxo de PH₃ é menor que na camada n1.

2.7.2.8 AZO (ZnO+Al)

Por cima da última camada da célula (n2) é depositada uma camada de AZO, composta por 98% de óxido de zinco (ZnO) e 2% de uma liga de alumínio (Al₂O₃), com uma pureza de 99,99%. A deposição desta camada, pelo processo de sputtering, é realizada por fases, sendo, na primeira fase, utilizada uma potência mais baixa que vai sendo aumentada em intervalos de tempo definidos na receita de deposição.

A camada de AZO tem a dupla função de camada protectora e de camada reflectora para a deposição do alumínio como contacto posterior, para que este não danifique a camada n2.

2.7.2.9 Alumínio (contacto posterior)

O contacto posterior da célula é a ultima camada a ser depositada. Esta deposição pode ser feita por evaporação térmica resistiva ou evaporação assistida por canhão de electrões. Para o presente estudo foi utilizado apenas o evaporador térmico resistivo.

Esta camada tem, normalmente, uma espessura entre 100 e 120 nm e deve ser altamente condutora.

2.7.2.10 Junção-túnel

A interface entre a camada n1 e a camada p2 é designada de junção túnel. Esta junção deve assegurar que todos os electrões foto-gerados que chegam à camada n1 se recombinem com os buracos que chegam à camada p2, o que é facilitado pela presença de um campo eléctrico forte na junção. Desta forma, é mantido o fluxo de corrente na célula tandem. Com uma junção túnel perfeita, a tensão de circuito aberto da célula tandem é igual à soma das tensões de circuito aberto das células p-i-n individuais.

2.7.2.11 Camadas “buffer”

As camadas de suavização (“buffer”) são películas com uma espessura muito reduzida depositadas entre diferentes camadas de uma célula solar. Podem ser utilizadas com diversas funções como, por exemplo, suavizar a passagem de uma camada para outra (com valores intermédios de hiato, condutividade, cristalinidade, absorvância, etc.), como camadas protectoras (para proteger a camada intrínseca de contaminação com elementos das camadas dopadas), para melhorar as propriedades eléctricas ou ópticas de uma camada em particular, entre outras.

2.8 Efeito de Staebler-Wronski

A exposição à radiação solar provoca defeitos na estrutura do silício amorfo, designados de ligações oscilantes. Este tipo de ligações entre os átomos de silício são ligações fracas e, quando submetidas a temperaturas mais altas acabam por se desfazer dando origem a novas ligações pendentes. Os átomos passam a capturar electrões para compensar estas ligações pendentes o que reduz o número de portadores gerados, resultando portanto num decréscimo do rendimento. O rendimento das células de a-Si:H vai diminuindo gradualmente nas primeiras centenas de horas de exposição à luz, mas estabiliza passado algum tempo. O efeito de Staebler-Wronski pode ser revertido e a eficiência inicial da célula restaurada com um recozimento da célula [46][47].

2.9 Diluição de hidrogénio

No processo de deposição de filmes por PECVD, a diluição de hidrogénio no gás activo desempenha um papel muito importante na definição da qualidade do material, contribuindo para uma menor densidade de estados localizados, maior ordem estrutural (devido ao estreitamento das caudas das bandas) e menor degradação induzida pela luz. A Figura 2.9 mostra um esquema da evolução estrutural à medida que a diluição de hidrogénio aumenta.

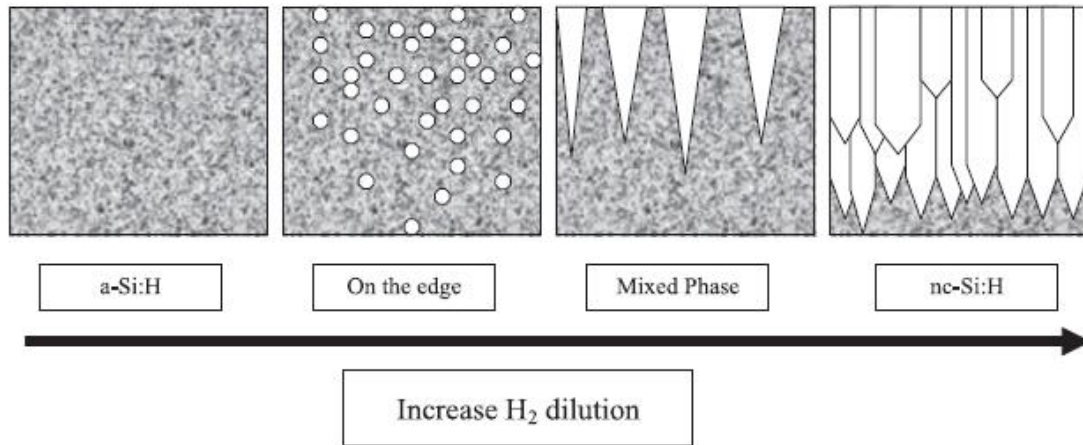


Figura 2.9 - Evolução dos nanocristais com o aumento da diluição de hidrogénio [44].

Analisando a figura, observa-se que os materiais depositados sem diluição de hidrogénio (ou com uma diluição muito baixa) apresentam uma estrutura amorfa. Com o aumento da diluição, aparecem nanocristais isolados na matriz amorfa e estes pequenos cristais vão crescendo e, à medida que a diluição aumenta cada vez mais, vão-se formando estruturas em forma de cone. Quando a diluição é muito alta, começam a formar-se cristais colunares e podem começar a aparecer fissuras nos filmes, o que acaba por prejudicar as propriedades do material [44].

A percentagem da diluição de hidrogénio é calculada da seguinte forma:

$$D_H(\%) = \frac{\text{Fluxo de } H_2}{\text{Fluxo de } (H_2 + SiH_4 + TMB + PH_3 + CH_4)}$$

(Equação 2.9)

3 Sistemas de produção e deposição

A deposição de filmes finos pode ser feita através de vários processos e utilizando diferentes tecnologias. Neste capítulo apenas serão abordados os processos e as tecnologias utilizadas para a produção das células tandem de a-Si:H e nc-Si:H na Câmara Limpa do CEMOP, que serviram de base a esta tese.

Os processos de deposição de filmes finos podem ser de dois tipos: processos físicos (PVD – *Physical Vapor Deposition*) ou processos químicos (CVD – *Chemical Vapor Deposition*).

3.1 PVD

Nos processos físicos, o material a ser depositado é evaporado a partir de uma fonte sólida (alvo) na forma de átomos ou moléculas que são transportados sob a forma de vapor num ambiente de vácuo ou baixa pressão, até ao substrato onde condensam.

Existem várias categorias de processos de deposição através de processos físicos, sendo aqui apresentadas apenas duas: a evaporação térmica em vácuo e a pulverização catódica assistida por rádio frequência.

3.2 Evaporação térmica em vácuo

A evaporação térmica em vácuo é um processo de PVD no qual o material, a partir de uma fonte térmica de evaporação, chega ao substrato praticamente sem colidir com moléculas de gás no espaço entre a fonte e o substrato. Tipicamente, a deposição em vácuo dá-se com uma pressão na ordem dos 10^{-5} Torr a 10^{-9} Torr dependendo do nível de contaminação que pode ser tolerado no sistema de deposição. A evaporação térmica é feita utilizando fontes aquecidas, neste caso cadinhos de tungsténio (em forma de “basket” ou de “barquinha”) que são percorridos por uma corrente regulável, onde o material a depositar é colocado para evaporar. O substrato deve ser colocado a uma distância considerável da fonte de evaporação para reduzir o aquecimento do mesmo por radiação.

Este processo foi utilizado para a deposição das camadas de alumínio nas células (contactos posteriores) e para a deposição dos contactos metálicos (T's de alumínio) para medição das condutividades nas camadas intrínsecas.

3.3 Pulverização catódica assistida por rádio frequência

Este processo de PVD, também chamado de “sputtering”, é um processo de evaporação não térmico onde os átomos da superfície são fisicamente expelidos de uma superfície sólida constituída pelo material que se quer depositar (alvo). O alvo é bombardeado por partículas atômicas (iões) com energia suficiente para que os átomos se soltem da superfície do alvo, por transferência de momento, e esses átomos vão-se depositar no substrato. Os iões bombardeados são normalmente um gás acelerado pelo plasma, e o gás utilizado deve ser um gás raro e inerte para que não haja formação de compostos entre o alvo e os iões que o bombardeiam. Neste caso o gás utilizado é o árgon, devido ao seu preço reduzido, à maior transferência de momento, em relação a outros gases, e devido ao seu peso atômico, que garante um coeficiente de pulverização adequado para quase todos os elementos químicos. O plasma é confinado à zona do alvo através de um magnetrão (conjunto de ímanes à volta do alvo) para uma deposição mais focalizada.

O “sputtering” também pode ser feito com plasma a uma pressão mais elevada (5-30 mTorr) onde as partículas energéticas pulverizadas ou reflectidas a partir do alvo são aquecidas devido às colisões dos gases da câmara antes de atingirem a superfície do substrato. Neste caso, o plasma utilizado no sputtering preenche todo o espaço entre a fonte e o substrato.

As propriedades eléctricas e ópticas dos filmes depositados estão dependentes dos parâmetros de deposição, como a pressão de deposição, a temperatura do substrato e o fluxo de árgon.

3.4 CVD

Os processos de deposição química passam por uma série de reacções químicas complexas entre diferentes espécies gasosas. A tecnologia aqui utilizada, e também a mais frequente para deposição de filmes finos de a-Si:H, é a deposição química de vapores assistida por plasma, também chamada de PECVD. Esta é uma categoria de CVD na qual é utilizado um plasma, formado a partir de um gás parcialmente ionizado, para induzir ou aumentar a decomposição ou as reacções entre as espécies gasosas.

Este sistema é utilizado para a deposição das camadas p-i-n e é composto por três câmaras de deposição, DPC1, DPC2 e DPC3 (mais a DPC4 para o sputtering) isoladas umas das outras e do exterior por um load-lock. Cada câmara é utilizada para depositar um tipo de material diferente, para evitar contaminações. Assim, a câmara DPC1 é utilizada para depositar camadas intrínsecas, a DPC2 é utilizada para depositar camadas tipo-p e a DPC3 é utilizada para depositar as camadas tipo-n.

Para a deposição das camadas dopadas, é utilizada uma frequência de excitação do plasma de 13,56 MHz (RF) e para as camadas intrínsecas de a-Si:H e nc-Si:H foram utilizadas

frequências de 30 MHz e 75 MHz (VHF), respectivamente, para compensar a descida das taxas de deposição, que diminuem devido à maior diluição de hidrogénio. O gás utilizado como fonte de silício é o silano (SiH_4), que é dissociado, com a energia presente no plasma, formando radicais que depois se vão ligando entre si no substrato, fazendo crescer a camada. Este processo é obviamente mais complexo que o descrito e uma explicação mais detalhada pode ser encontrada na bibliografia [30][48].

Na Figura 3.1 é apresentado um esquema de apenas uma das câmaras de deposição, uma vez que são as três idênticas.

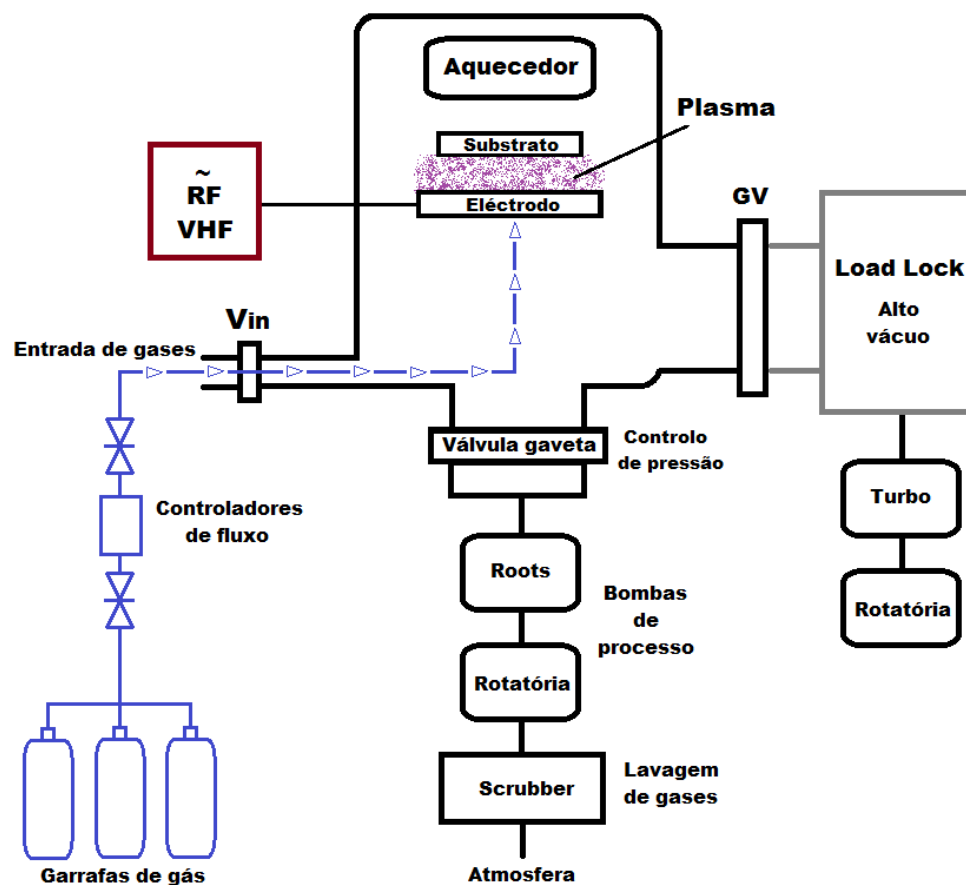


Figura 3.1 - Esquema do sistema de deposição por PECVD (1 câmara).

4 Descrição experimental

4.1 Produção das células

As células produzidas e testadas nesta tese têm a estrutura indicada na Figura 4.1 e são compostas por uma célula p-i-n 1 e uma p-i-n 2. A célula p-i-n 1 é formada por uma camada amorfa com duas camadas “buffer” nanocristalinas incorporadas entre a camada intrínseca e as camadas dopadas (uma do tipo-p e outra do tipo-n), e a p-i-n 2 é formada por uma célula nanocristalina depositada sobre duas camadas amorfas muito finas do tipo-p.

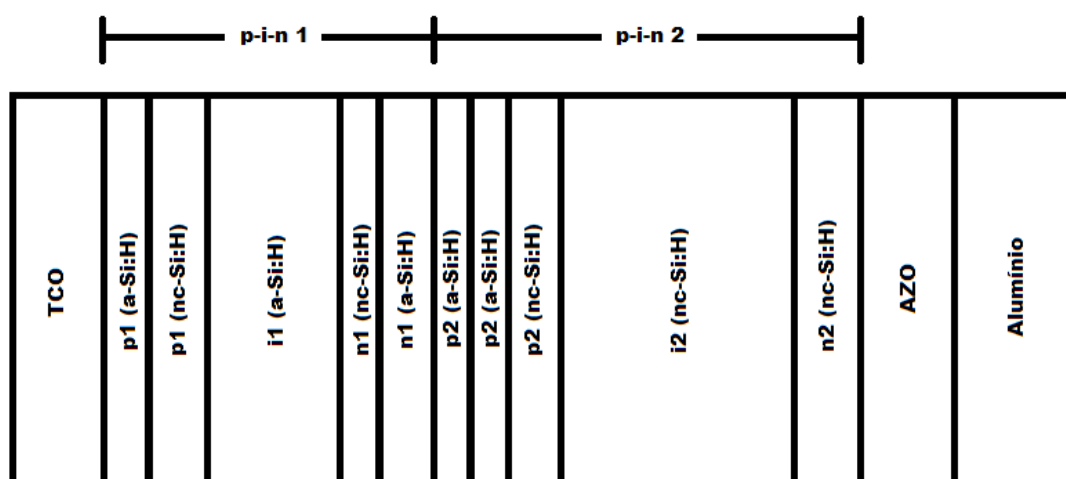


Figura 4.1 - Configuração estrutural das células micromorfas.

4.1.1 TCO

Os substratos utilizados para a produção das células de multijunção e das células de junção simples, foram sempre vidros provenientes da empresa SolarPlus, os quais já vêm com o TCO depositado. Assim, na produção destas células, o único procedimento associado ao TCO foi a lavagem dos vidros. Os vidros são então lavados com uma solução de limpeza (detergente Micro90 + água ultra pura), depois são colocados em banho de ultrassons primeiro dentro de um recipiente com acetona, durante 15 minutos, e depois dentro de um recipiente com álcool durante mais 15 minutos. Depois de secarem estão prontos para serem utilizados para a deposição das camadas p-i-n.

4.1.2 Deposição das camadas p-i-n

A deposição da estrutura p-i-n (da p-i-n 1 e da p-i-n 2, no caso das células micromorfas) é feita no sistema de PECVD da câmara limpa do CEMOP (Figura 4.2) e são utilizadas as

câmaras DPC1, DPC2 e DPC3 para deposição das camadas intrínsecas, tipo-p e tipo-n, respectivamente.



Figura 4.2 - Sistema de PECVD da câmara limpa do CEMOP – a) controladores de pressão e temperatura e medidores de fluxo (massflows); b) sistemas de controlo; c) câmaras de deposição.

Como fontes gasosas são utilizadas garrafas de silano, como fonte de silício (com pureza de 99,99%), trimetilborano e fosfina (para dopagem das camadas tipo-p e tipo-n), assim como metano, argon e oxigénio. A composição das garrafas de trimetilborano e fosfina são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Constituição das garrafas de trimetilborano e de fosfina.

| Garrafa TMB | | Garrafa PH ₃ | |
|------------------|-------|-------------------------|-----|
| TMB | 2,5% | PH ₃ | 1% |
| SiH ₄ | 34,5% | SiH ₄ | 30% |
| H ₂ | 63% | H ₂ | 28% |
| | | He | 41% |

Foram produzidas, durante este período, uma célula p-i-n de silício amorfo (à qual foi dado o nome M52) e quatro células p-i-n de silício nanocristalino (M53, M56, M58 e M75). A estrutura e os parâmetros de deposição destas células seguiram uma estrutura base relativamente bem definida, sendo introduzidas ligeiras variações num ou outro parâmetro da receita base nas

diferentes células. Os resultados obtidos e respectivas conclusões serão apresentados mais à frente.

As três células micromorfas foram produzidas segundo uma receita de deposição, otimizada a partir de experiências anteriores, em que parâmetros como a temperatura, a frequência de excitação do plasma, a potência, a pressão e o tempo de deposição em cada camada foram mantidos sem alterações de célula para célula, sendo que, no processo de deposição, apenas foram introduzidas alterações na diluição de hidrogênio, concentração de dopagem e passivação das câmaras de deposição. Os valores utilizados para cada um dos parâmetros que se manteve inalterado são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Parâmetros de deposição das células micromorfas.

| Camada | Potência (W) | Frequência (MHz) | Temperatura (°C) | Pressão (Torr) | Tempo de deposição |
|--------------|--------------|------------------|------------------|----------------|--------------------|
| p1 (a-Si:H) | 3 | 13,56 | 170 | 0,65 | 52'' |
| p1 (nc-Si:H) | 13 | 13,56 | 170 | 2,6 | 2'46'' |
| i1 (a-Si:H) | 10 | 30 | 170 | 0,5 | 11'15'' |
| n1 (nc-Si:H) | 10 | 13,56 | 170 | 2 | 1'36'' |
| n1 (a-Si:H) | 3 | 13,56 | 170 | 1 | 1'55'' |
| p2 (a-Si:H) | 3 | 13,56 | 160 | 0,65 | 24'' |
| p2 (a-Si:H) | 3 | 13,56 | 160 | 0,65 | 29'' |
| p2 (nc-Si:H) | 13 | 13,56 | 160 | 2,6 | 5'20'' |
| i2 (nc-Si:H) | 20 | 75 | 150 | 1 | 121'30'' |
| n2 (nc-Si:H) | 10 | 13,56 | 150 | 2 | 8'27'' |

4.1.3 Deposição da camada de AZO

Os vidros onde as células são depositadas têm uma dimensão de 10cm x 10cm, mas as células individuais são pequenos círculos com diâmetros de 2,5mm e 5 mm. Para este efeito são utilizadas máscaras durante o processo de deposição do AZO e do alumínio (Figura 4.3). Assim, em cada substrato temos normalmente 30 células com 5mm de diâmetro e 24 células com 2,5mm de diâmetro (um total de 54 células em cada substrato). Estas células, apesar de serem todas depositadas ao mesmo tempo com os mesmos parâmetros de deposição, apresentam por vezes ligeiras diferenças entre si, o que se deve à falta de uniformidade dentro da câmara no processo de deposição, o que será também demonstrado pelos resultados de elipsometria espectroscópica.

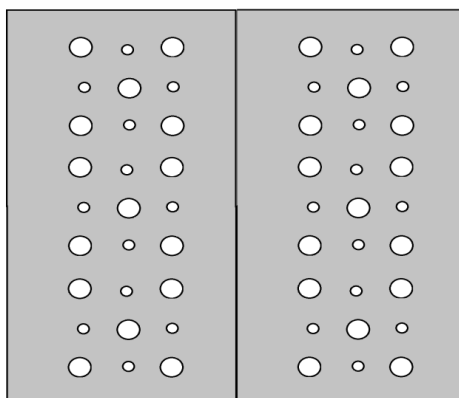


Figura 4.3 - Máscara utilizada para a deposição do AZO e do alumínio.

A deposição da camada de AZO é feita pelo processo de pulverização catódica assistida por rádio frequência (sputtering) na câmara DPC4. A amostra (substrato 10cm x 10cm com a máscara) é introduzida na câmara no porta-substratos e é definido o fluxo de árgon e ajustadas as pressões de árgon e oxigénio. É preciso ter em consideração que, quando o alvo entra em contacto com o ar exterior sofre um processo de oxidação e/ou contaminação que, em princípio, fica restrito à superfície do mesmo. Esta camada de óxido/contaminante precisa de ser removida antes do início da deposição, pelo que é necessário fazer um pré-sputtering. Este processo deve ser feito de forma que o material removido não se deposite no substrato, o que é conseguido através de uma barreira (shutter) entre o alvo e o substrato, e demora cerca de 10 minutos a uma potência de 20W. Uma vez que o sistema utilizado no CEMOP é composto por câmaras separadas por um load-lock, o alvo em princípio não entra em contacto com o ar exterior durante a colocação e retirada das amostras, mas o pré-sputtering é, mesmo assim, realizado para minimizar ao máximo o risco de contaminações.

Terminado o pré-sputtering, é iniciada a deposição do AZO destapando o alvo e aumentando a potência gradualmente em intervalos de tempo definidos numa receita (AZO 150) já optimizada para esta camada. A deposição leva 45 minutos (sem contar com o tempo de pré-sputtering) começando com uma potência de 30W e terminando com 75W (Tabela 4.3). A espessura desta camada é de cerca de 60 nanómetros.

Tabela 4.3 - Potência de deposição do AZO por intervalo de tempo.

| Deposição da camada AZO | |
|-------------------------|------|
| 5 minutos | 30 W |
| 5 minutos | 40 W |
| 10 minutos | 50 W |
| 25 minutos | 75 W |

4.1.4 Deposição do contacto posterior em alumínio

Para a deposição dos contactos posteriores de alumínio nas células micromorfas, no evaporador térmico resistivo (Figura 4.4), foi utilizado um cadinho em forma de “barquinha”. Nas células de junção simples foi também utilizado um cadinho em forma de “basket”.

Este processo é feito a uma pressão entre 10^{-5} e 10^{-6} mbar e a corrente imposta ao cadinho é tipicamente da ordem de 100 a 150 A, para o cadinho tipo “barquinha”, e entre 30 e 40 A para o cadinho tipo “basket”. A corrente é controlada manualmente, através de um transformador variável, durante o decorrer da deposição para que a taxa de deposição se mantenha entre 0,2 e 0,3 nanómetros por segundo. A tensão nos terminais do cadinho varia com o tipo de cadinho e com o aumento de corrente situando-se entre 0,5 V e 1,5 V. A espessura da camada é estimada por um medidor de espessuras ligado ao sistema, onde se introduzem dados característicos do material a evaporar (densidade do material e impedância acústica) antes do início da deposição. O tempo de deposição depende da espessura que se pretende (normalmente é cerca de 100 a 120 nm) e da taxa de deposição.



Figura 4.4 - Evaporador térmico resistivo.

4.1.5 Dry-etching

Após a deposição da camada final de alumínio, as células p-i-n são submetidas a um processo de erosão por via seca que consiste em remover do substrato o excesso de silício que é depositado em torno das células. Este processo é feito no sistema da Figura 4.5, em vácuo (entre 7 e 10 mTorr) e com plasma. O gás utilizado para a erosão do silício é o hexafluoreto de enxofre (SF_6) pois só reage com o material que queremos remover, formando subprodutos voláteis que são posteriormente removidos da câmara. O fluxo de gás é de 10 sccm e a potência utilizada no processo é de 60W.

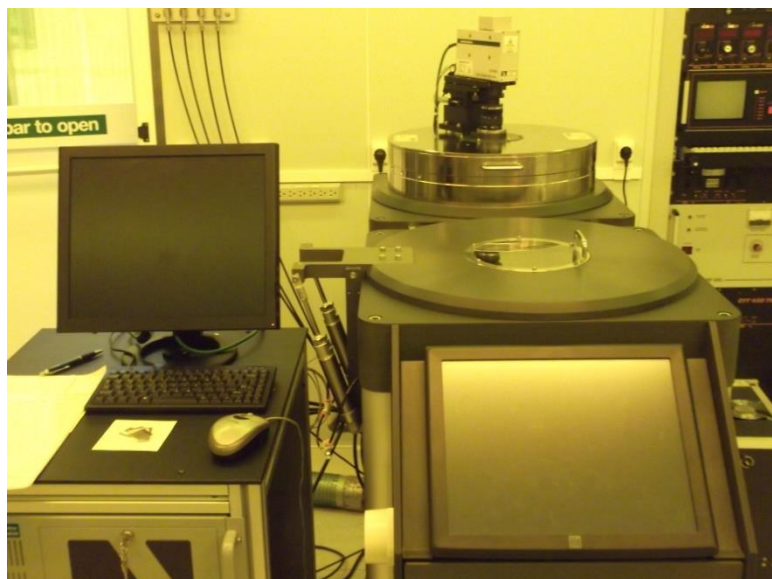


Figura 4.5 - Sistema de erosão por via seca (através de plasma) do CEMOP.

4.1.6 Recozimento

O recozimento das células (“annealing”) é feito depois da erosão do excesso de silício e serve para melhorar as características da célula, nomeadamente, melhorando as interfaces entre as diferentes camadas da célula, eliminando defeitos da rede atômica (ligações pendentes), aumentando a condutividade e melhorando as características do TCO, provocando a formação de novos cristais ou aumentando o tamanho dos grãos cristalinos já existentes. Este processo é feito em vácuo (Figura 4.6), a uma temperatura que ronda tipicamente os 150°C (é recomendado que seja sempre um pouco abaixo da temperatura a que as células são depositadas [49]), durante cerca de duas horas. A temperatura é apresentada num mostrador digital e é controlada por um termopar ligado ao prato de aquecimento, pelo que a temperatura indicada é a temperatura do prato. A temperatura das células poderá ser um pouco inferior devido ao substrato de vidro entre o prato e o filme. Neste estudo foram feitas algumas experiências com diferentes temperaturas e tempos de recozimento, cujos resultados serão discutidos no próximo capítulo.



Figura 4.6 - Sistema utilizado para o recozimento das células.

4.2 Caracterização das células

Para a caracterização das células produzidas durante o decorrer desta tese, foram utilizados diversos sistemas para analisar as várias características das células. Neste ponto serão descritos os principais sistemas e técnicas de caracterização utilizados.

4.2.1 Curva I-V

As características mais representativas de uma célula solar são obtidas a partir da curva I-V e esta caracterização foi feita no simulador solar SPI-SUN Simulator 240A presente nas instalações do CENIMAT (Figura 4.7).



Figura 4.7 - Simulador solar.

Este sistema possui uma lâmpada de xénon que, com a ajuda de vários filtros, é utilizada para simular a luz solar e, de forma a não aumentar a temperatura da célula que está a ser medida, a luz incidente não é constante, sendo a lâmpada de xénon pulsada em intervalos de 80 ms.

Para que as diferentes células produzidas possam ser comparadas, a medição é realizada em condições standard, definidas pela norma internacional IEC 60904. A irradiância é de 100mW/cm^2 , a massa de ar é AM1.5 e a temperatura da célula é corrigida pelo software para o valor padrão de teste (25°C com tolerância de $\pm 2^\circ\text{C}$).

O software do simulador solar traça automaticamente a curva I-V das células medidas devolvendo um ficheiro “.txt” com os valores de tensão, corrente e potência. A partir deste ficheiro e com o programa OriginPro 8, foram feitos os gráficos das curvas I-V (apresentados no capítulo dos resultados), e determinados os valores das resistências em série e em paralelo.

4.2.2 Elipsometria espectroscópica

Para estudar algumas das características das camadas intrínsecas foi utilizada a técnica da elipsometria espectroscópica. Esta técnica permite determinar características dos filmes como a espessura, tipo de estrutura e grau de cristalinidade, percentagem de vazios, entre outras. O equipamento utilizado para este efeito foi o elipsómetro espectroscópico de modulação de fase, modelo Jobin Yvon UVISSEL DH-10, presente no CENIMAT (Figura 4.8).



Figura 4.8 - Elipsómetro espectroscópico de modulação de fase do CENIMAT.

Este sistema é composto por uma fonte de luz policromática (uma lâmpada de xénon) que é direccionada para um polarizador. Depois de passar pelo polarizador, a luz incide na amostra e é reflectida para um modulador, passando então para outro polarizador. Depois de novamente polarizada, a luz chega a um monocromador, onde é decomposta em vários comprimentos de onda. Basicamente, este processo consiste na medição da variação da amplitude e da fase das componentes de um feixe de luz polarizado que é reflectido na amostra. Todo este sistema

está ligado a um computador que, no fim das várias etapas, processa o sinal obtido e devolve as características da camada que se pretende caracterizar.

Foram caracterizadas quatro camadas intrínsecas neste sistema (duas amorfas e duas nanocristalinas) sendo que cada uma delas foi medida em vários pontos de forma a se poder analisar a uniformidade dos diferentes parâmetros ao longo das camadas. Através dos dados obtidos nos diferentes pontos de cada camada, e com recurso ao software OriginPro, foram feitas modelações das camadas para os vários parâmetros, cujos gráficos são apresentados no capítulo seguinte.

4.2.3 Condutividade em função da temperatura e fotocondutividade

Para a medição da condutividade no escuro e da fotocondutividade é utilizada uma câmara escura, onde são colocadas as amostras e lhes é aplicada uma tensão através de dois terminais, que está ligada a um sistema composto por vários elementos, entre eles um gerador, um módulo de aquecimento, um sistema de arrefecimento com azoto líquido, um picoamperímetro, uma bomba de vácuo, e um computador (Figura 4.9).

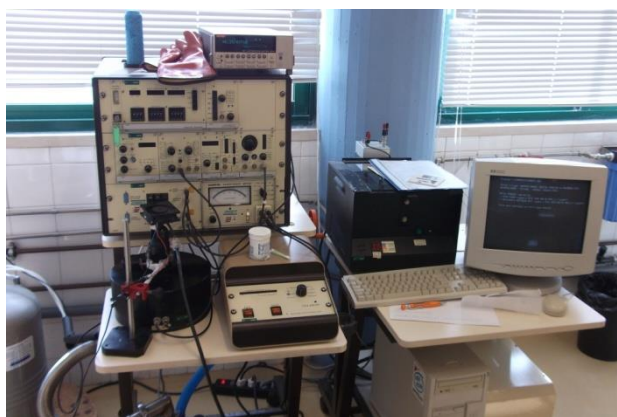


Figura 4.9 - Sistema para medição da condutividade no escuro e da fotocondutividade.

A condutividade (σ) no escuro em função da temperatura e a fotocondutividade (σ_{ph}) foram medidas em camadas intrínsecas amorfas e nanocristalinas. Estas camadas foram depositadas em vidro corning (vidro desionizado, para evitar que a presença de iões na superfície adultere os valores reais de condutividade) e, sobre elas, foram depositados dois contactos de alumínio em forma de T em cada ponto a medir, com 4mm de largura e com um espaço de 1mm entre eles, conforme ilustrado na Figura 4.10.

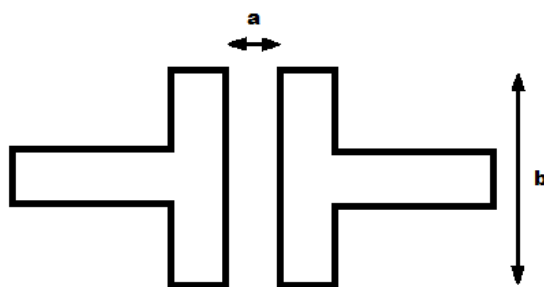


Figura 4.10 - Contactos de alumínio para medição de condutividades

A tensão aplicada nos contactos das amostras é de 100 V para as camadas intrínsecas de silício amorfo e de 50 V para as amostras nanocristalinas e a temperatura dentro da câmara varia entre 300 K e 400 K. A medição começa depois de um tempo de espera de 5 minutos à temperatura mais alta, e esta vai sendo controlada através da utilização de azoto líquido para ir diminuindo a temperatura da amostra. As medições são normalmente feitas com intervalos de temperatura de 10 K (ΔT) e com um tempo de estabilização em cada ponto de 120 segundos para que a temperatura da amostra seja homogênea, admitindo-se uma tolerância de 4 K. Os valores de condutividade são automaticamente calculados no computador pelo programa CONDUTIV, sendo apenas necessário introduzir (antes do início da medição) as dimensões dos contactos e a espessura da camada intrínseca.

Depois de finalizada a medição da condutividade no escuro e já à temperatura ambiente, é utilizada uma lâmpada de halogéneo, calibrada com uma intensidade de 100mW/cm^2 , para iluminar a amostra ainda dentro da câmara (destapando uma “janela”), aplicando-lhe a mesma tensão que anteriormente (100 V para a-Si:H e 50 V para nc-Si:H) para obter o valor da fotocondutividade (σ_{ph}).

Não foram realizadas medições de condutividade nas camadas dopadas devido à sua espessura muito reduzida o que, devido ao método utilizado, iria dar origem a erros de medida muito elevados.

A fórmula utilizada para o cálculo da condutividade é:

$$\sigma = \frac{a}{V d b} \times I$$

(Equação 4.1)

onde **a** e **b** são as distâncias representadas na Figura 4.10, neste caso 1 mm e 4 mm, respectivamente, **d** é a espessura da camada, **V** é a tensão aplicada e **I** a corrente aplicada que atravessa a distância **a**.

A partir da fotocondutividade e dos dados de condutividade no escuro em função da temperatura devolvidos pelo programa CONDUTIV, podemos calcular a energia de activação, E_a , a condutividade a 25°C, σ_d , e a fotossensibilidade do material, S .

Os valores da condutividade no escuro em função da temperatura seguem uma lei de Arrhenius, em que:

$$\sigma_d = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

(Equação 4.2)

Aplicando logaritmos a ambos os termos da equação, obtém-se a equação da recta da condutividade em função da temperatura, mostrada pelo programa CONDUTIV, em escala logarítmica, a partir da qual se pode calcular o declive e a ordenada na origem. O declive da recta, multiplicado por $1000 \cdot k$, dá-nos a energia de activação, E_a , e a exponencial da ordenada na origem é o valor de σ_0 . Substituindo estes valores na **equação 3.2**, podemos obter o valor da condutividade a 25°C.

A fotossensibilidade do material é dada por:

$$S = \frac{\sigma_{ph}}{\sigma_d}$$

(Equação 4.3)

4.2.4 Resposta espectral e eficiência quântica

A resposta espectral (**R**) e a eficiência quântica (**Q**) são dois parâmetros importantes na caracterização de uma célula solar pois representam, respectivamente, a relação entre a potência da radiação incidente e a corrente fotogerada pela célula, (A/W), e o número de pares electrão-buraco gerados por fóton incidente, (%). As fórmulas para o cálculo destes parâmetros são:

$$R(\lambda) = \frac{J_{ph}}{F(\lambda)}$$

(Equação 4.4)

$$Q(\lambda) = \frac{hcR(\lambda)}{q\lambda} = 1,24 \frac{R(\lambda)}{\lambda}$$

(Equação 4.5)

em que J_{ph} é a densidade de fotocorrente, F é a potência incidente, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, q é a carga de um electrão e λ é o comprimento de onda em μm .

Para medir a resposta espectral e a eficiência quântica das células de multijunção e de células de junção simples (iguais às camadas p-i-n 1 ou p-i-n 2), foi utilizado o sistema

existente no CEMOP que é constituído por uma lâmpada de xénon, um monocromador e 2 lock-in's ligados a um computador, um suporte para as células e um leitor de referência (Figura 4.11).

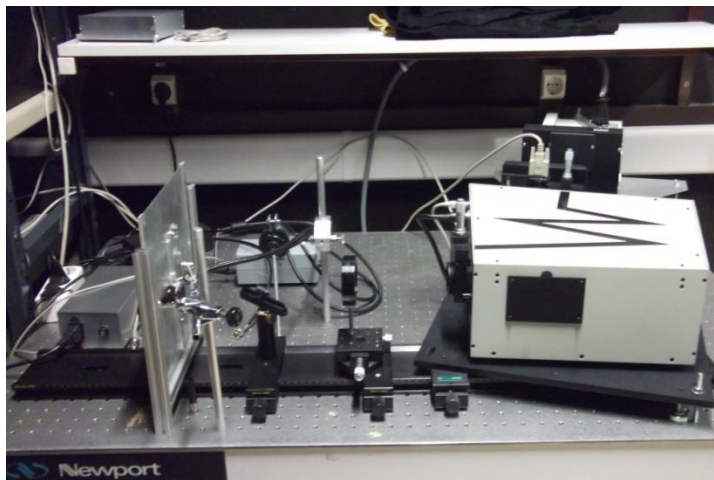


Figura 4.11 - Sistema para medição da resposta espectral e eficiência quântica do CEMOP.

O procedimento de medida, para as células de junção simples, consiste em fazer passar a luz pelo monocromador, controlado pelo computador, que seleciona, em intervalos de 10 nm, os comprimentos de onda desde os 380 nm até aos 800 nm (para as células amorfas) ou até aos 1100 nm (para as células nanocristalinas). Quando a luz incide na célula, a fotocorrente gerada em cada comprimento de onda é registada no computador e, com o software Spectrum, são obtidos os gráficos da resposta espectral e da eficiência quântica de cada célula.

Para as células tandem, o procedimento é um pouco diferente pois para fazer a medição da resposta espectral, é necessário que a célula esteja a produzir corrente durante todo o varrimento do espectro (desde os 380 nm até aos 1100 nm) e, devido às características de cada camada p-i-n, existem certos comprimentos de onda em que, ou a camada amorfa ou a camada nanocristalina, deixam de responder. Por exemplo, a camada amorfa deixa de produzir corrente nos comprimentos de onda correspondentes à região do vermelho, e a camada nanocristalina ainda não responde nos comprimentos de onda correspondentes ao azul pois a radiação é maioritariamente absorvida pela camada amorfa. Como as junções amorfa e nanocristalina estão ligadas em série, quando uma delas deixa de produzir corrente a célula deixa de funcionar. Assim, para fazer a medição da resposta espectral nas células tandem, o método utilizado consistiu em excitar primeiro a camada nanocristalina com luz vermelha (através de um LED com potência ajustável) para medir a resposta da camada amorfa, e depois excitar a camada amorfa com luz azul (do mesmo modo) para medir a resposta da camada nanocristalina.

Tanto nas células tandem como nas de junção simples, as medições devem sempre ser realizadas no escuro para evitar a influência de luz externa nos resultados.

O esquema da montagem (sem os LED's) está ilustrado na Figura 4.12.

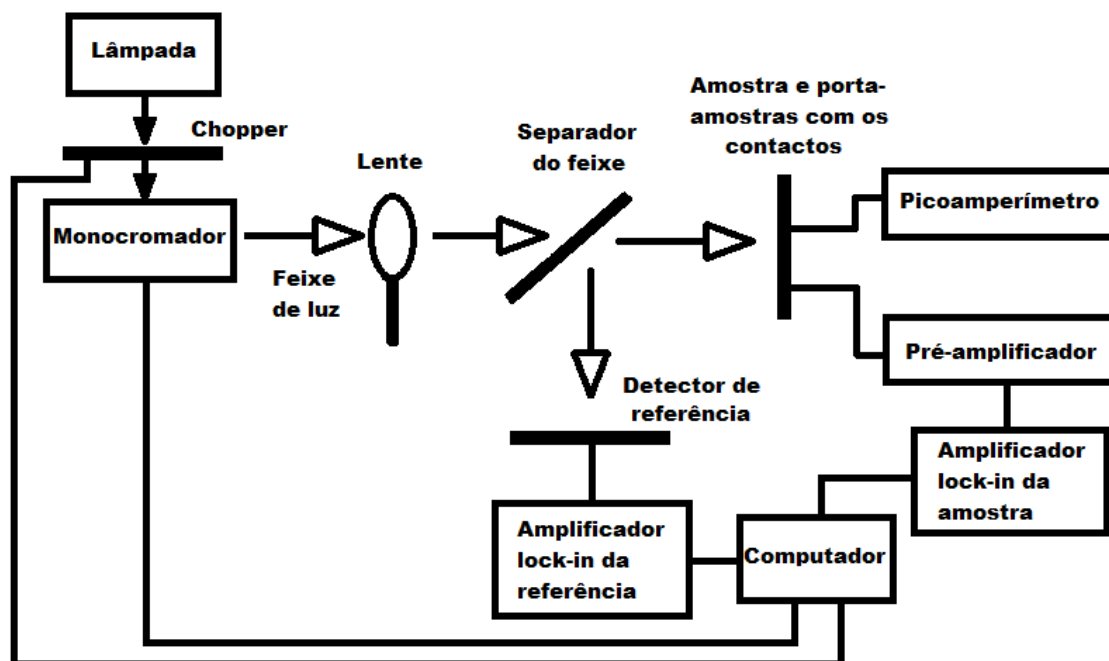


Figura 4.12 - Esquema do sistema de medição de resposta espectral e eficiência quântica.

5 Apresentação e discussão dos resultados

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos durante o período experimental para a realização desta tese. Como já foi referido, as amostras são tipicamente depositadas em substratos de vidro (10cm x 10cm) e cada amostra é composta por várias células. Todas as células individuais foram sujeitas a medições mas os resultados apresentados referem-se sempre à melhor célula de cada amostra.

5.1 Curva I-V das células nanocristalinas

Neste ponto são apresentados os resultados relativos às curvas I-V das células nanocristalinas de junção simples produzidas com análise à influência da alteração de alguns parâmetros no processo de deposição. Foram produzidas e caracterizadas duas amostras nanocristalinas (M53 e M56), onde a receita de deposição da camada p-i-n foi a mesma, excepto nos tempos de deposição. Estas amostras foram então cortadas ao meio e, na M53, foram depositadas camadas de AZO diferentes nas duas metades (receita de AZO 150 na M53A e de AZO 151 na M53B) e, na M56, a deposição dos contactos de alumínio foi feita utilizando um tipo de cadinho em cada metade (um cadinho tipo “basket” na M56A e um cadinho tipo “barquinha” na M56B).

5.1.1 Influência do AZO

As receitas de AZO testadas na amostra M53 diferem na pressão de deposição, no fluxo de árgon e na taxa de deposição (

Tabela 5.1). Além disso, é também introduzido oxigénio na deposição da camada de AZO150. Estas alterações resultaram numa camada de AZO menos uniforme.

Tabela 5.1 - Parâmetros de deposição da M53B em relação à M53A.

| Pressão | Fluxo de Árgon | Taxa de deposição |
|-------------|----------------|-------------------|
| + 2,4 mTorr | - 8 sccm | - 0,11Å /s |

Na Figura 5.1 são apresentados os gráficos da M53A e da M53B.

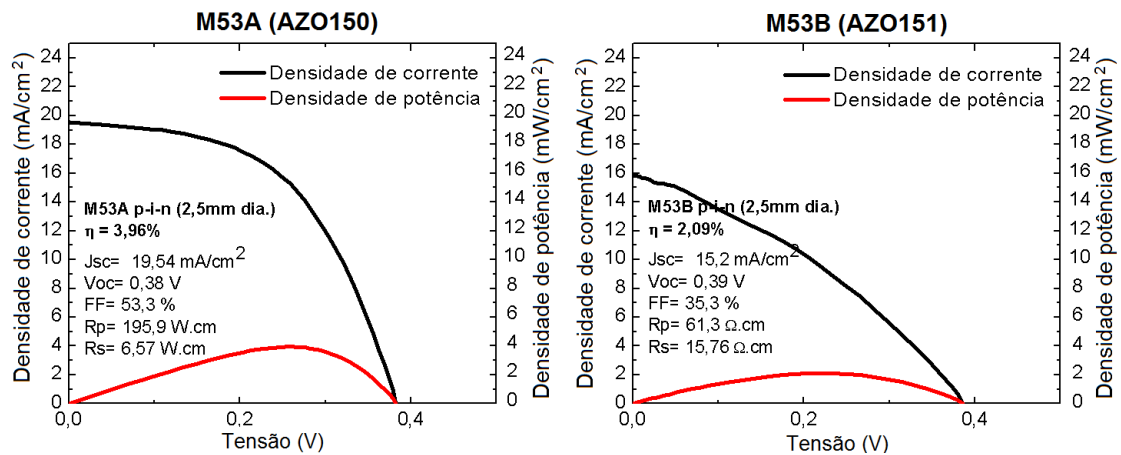


Figura 5.1 - Gráficos das curvas I-V das células M53A M53B.

Como se pode verificar pela análise dos gráficos, a amostra M53A tem melhores características que a M53B. Os valores das resistências série e paralelo são muito melhores com a receita AZO 150, o que se traduz num aumento do factor de forma e, consequentemente, também da eficiência de conversão da célula (que é quase o dobro da M53B). O V_{oc} é semelhante em ambas as células, mas a densidade de corrente é também mais elevada na M53A.

São também apresentados os gráficos da resposta espectral e da eficiência quântica nos gráficos da Figura 5.2. **A origem da referência não foi encontrada.**, onde se verifica mais uma vez a melhor prestação da M53A.

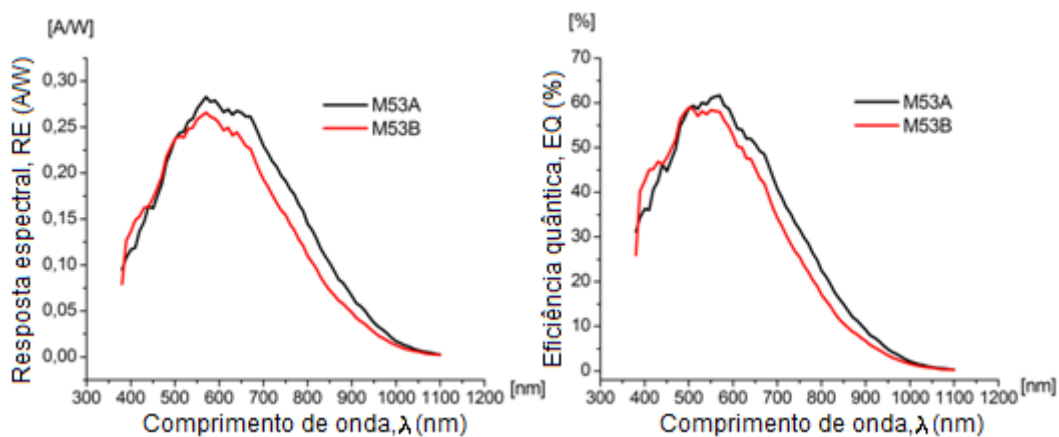


Figura 5.2 - Gráficos da resposta espectral e da eficiência quântica das células M53A e M53B.

Estes resultados podem ser explicados pela maior uniformidade da camada de AZO na amostra M53A, resultado de uma deposição com pressão mais baixa e com maior fluxo de árgon, e da introdução de oxigénio no AZO150.

5.1.2 Influência do cadinho na deposição do alumínio

Foram utilizados dois tipos de cadinho no processo de deposição do contacto posterior de alumínio, para estudar a influência deste factor nas características das células. Para esta experiência, foi utilizada a amostra M56, cortada em duas metades iguais. Na M56A, foi utilizado um cadinho em forma de “basket” para a deposição do alumínio, e na M56B foi utilizado um cadinho em forma de “barquinha”. Na Figura 5.3 **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** são apresentados os gráficos da curva I-V de ambas as células.

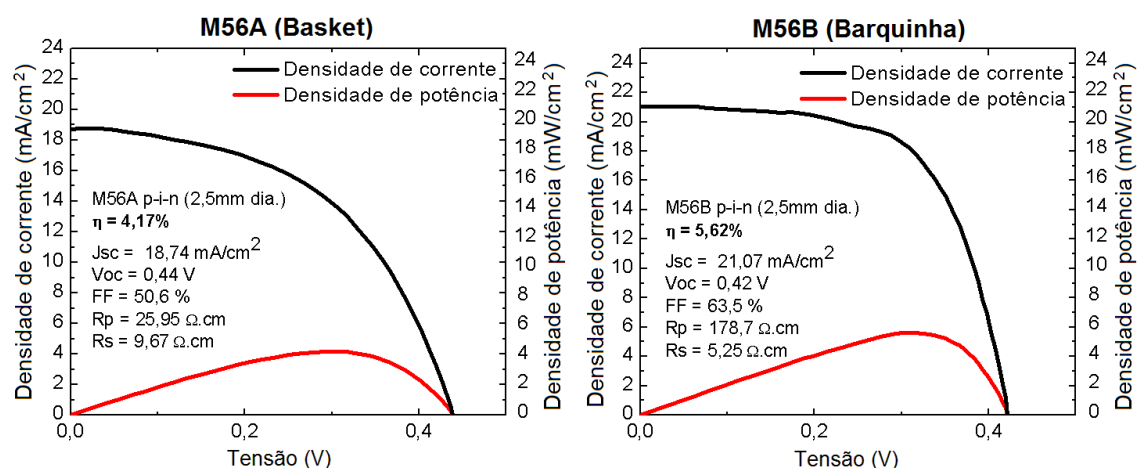


Figura 5.3 - Gráficos das curvas I-V da célula M56A e da célula M56B.

Analisando os gráficos, conclui-se que a deposição do contacto posterior de alumínio com a barquinha resulta num aumento significativo do valor da resistência paralelo (o que se traduz naturalmente num aumento do factor de forma) e também num aumento da densidade de corrente de curto-circuito. A deposição do alumínio com a barquinha é mais suave do que com o “basket” o que minimiza o risco do alumínio perfurar a camada de AZO e a camada de silício. A taxa de deposição com a “barquinha” é mais lenta ao início e aumenta gradualmente com o aumento de corrente, mantendo-se entre 0,2 e 0,3 nm/s com cerca de 150 A, enquanto com o “basket” a deposição se inicia de repente (0,5 - 0,6 nm/s), com uma corrente relativamente baixa (30 A), e só depois estabiliza (entre 0,2 e 0,3 nm/s). Com o “basket”, sendo uma deposição um pouco mais violenta, é possível (e provável) que o alumínio perfure a célula provocando pequenos curto-circuitos influenciando negativamente as características da mesma, e este facto pode ser comprovado com os gráficos da Figura 5.3.

Assim, em todas as amostras depositadas posteriormente à M56 foi utilizada a barquinha para a deposição do alumínio.

5.2 Curva I-V das células amorfas

5.2.1 Influência da camada AZO

Neste ponto são apresentados os resultados da amostra M52 que, depois da camada p-i-n foi cortada em duas metades e, em cada metade, foi depositada uma parte com AZO e alumínio e outra só com alumínio (Figura 5.4). O AZO depositado em cada metade é diferente, sendo um AZO não condutor (M52A), e outro AZO condutor (M52B). As zonas das duas metades onde só foi depositado alumínio são idênticas e são representadas pela melhor célula (M52C). O AZO não condutor corresponde à receita AZO 150, utilizada na maior parte das amostras aqui estudadas, e o AZO condutor é depositado com os mesmos parâmetros que o AZO 150 com a diferença de que não é utilizado oxigénio.

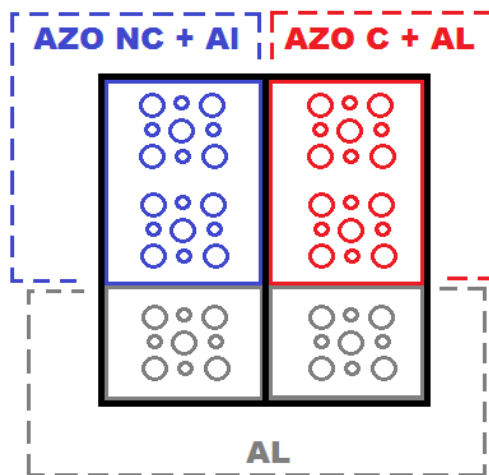


Figura 5.4 - Esquema de deposição dos contactos da amostra M52.

Os gráficos das curvas I-V da M52A, M52B e M52C estão na Figura 5.5, Figura 5.6 e Figura 5.7, respectivamente.

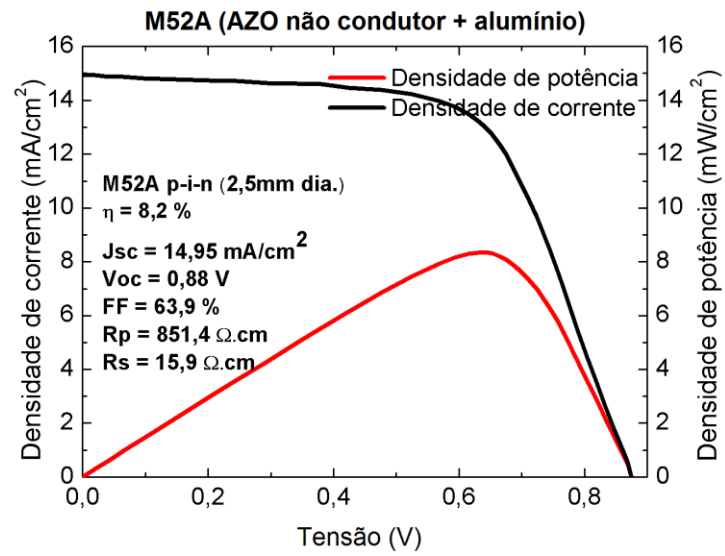


Figura 5.5 - Curva I-V da célula M52A.

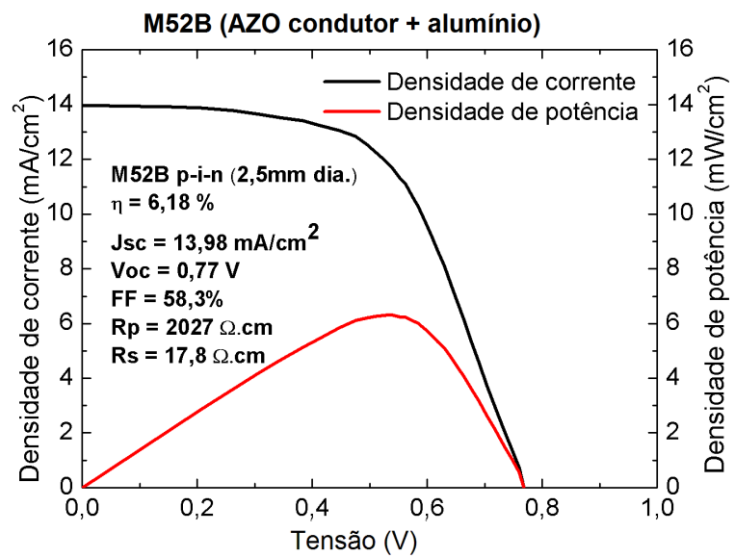


Figura 5.6 - Curva I-V da célula M52B.

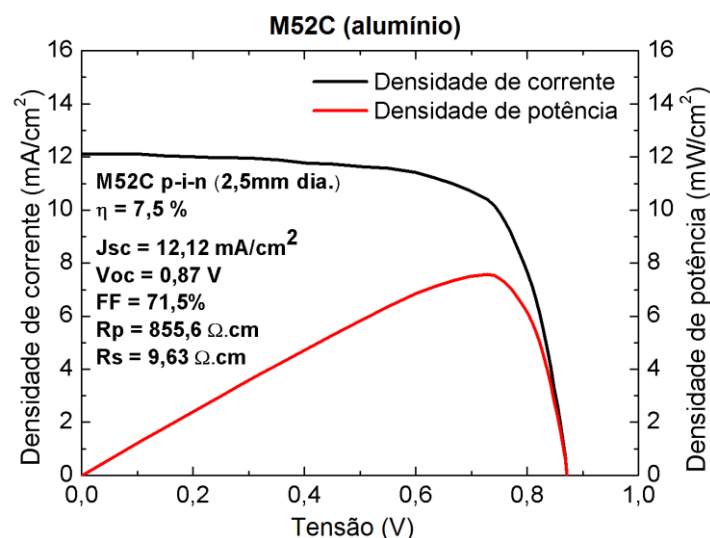


Figura 5.7 - Curva I-V da célula M52C.

A análise dos gráficos anteriores revela que a influência da camada de AZO nas células pode ser benéfica ou prejudicial para o rendimento das mesmas, dependendo do tipo de AZO que é depositado. Comparando ambas as amostras com AZO + alumínio com a amostra só com alumínio, observa-se que a amostra com AZO não condutor (M52A) teve um aumento de rendimento, devido ao aumento da densidade de corrente. A amostra com AZO condutor, por outro lado, apresenta um rendimento inferior. Apesar de também se verificar um aumento da densidade de corrente, a tensão de circuito aberto sofre uma redução significativa com este tipo de AZO.

O aumento da densidade de corrente em ambas as camadas com AZO pode ser explicado pela função de camada reflectora desempenhada por esta camada, o que faz com que a luz atravesse mais vezes as camadas da célula aumentando assim a corrente fotogerada. No entanto, este aumento na densidade de corrente é também acompanhado por um decréscimo no factor de forma das amostras com AZO.

5.3 Influência do recozimento

A amostra M75 é composta por um total de 81 células (45 com 5mm de diâmetro e 36 com 2,5mm) e, depois da deposição, foi cortada em três partes iguais, com o objectivo de se determinar os efeitos do recozimento nas características das células. As três partes foram designadas de M75A, M75B e M75C e a única diferença na sua produção foi o processo de recozimento.

A M75A foi recozida a 150°C durante 3 horas, a M75B a 170°C durante 2 horas e na M75C foi usado o procedimento normal (2 horas a 150°C). Todas as células foram medidas no

simulador solar antes e depois do recozimento e as médias dos resultados obtidos para cada parcela são apresentados na Tabela 5.2, Tabela 5.3 e Tabela 5.4.

Tabela 5.2 - Resultados do recozimento da amostra M75A.

| M75A (3 horas a 150°) | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------------|--------------|--------------------------------|------------------------|--------------|--------------------------|---------------------------|--------------|
| Voc _(a.r.) | Voc _(d. r.) | Δ Voc | Jsc _(a.r.) | Jsc _(d. r.) | Δ Jsc | η _(a.r.) | η _(d. r.) | $\Delta\eta$ |
| 0,30 | 0,36 | +20,77% | 10,17 | 13,79 | +37,22% | 0,96 | 1,58 | +65,97% |
| (a.r.) – antes do recozimento | | | (d.r.) – depois do recozimento | | | Δ - variação | | |

Tabela 5.3 - Resultados do recozimento da amostra M75B.

| M75B (2 horas a 170°) | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------------|--------------|--------------------------------|------------------------|--------------|--------------------------|---------------------------|--------------|
| Voc _(a.r.) | Voc _(d. r.) | Δ Voc | Jsc _(a.r.) | Jsc _(d. r.) | Δ Jsc | η _(a.r.) | η _(d. r.) | $\Delta\eta$ |
| 0,29 | 0,39 | +34,70% | 9,23 | 13,76 | +49,61% | 0,84 | 1,59 | +89,97% |
| (a.r.) – antes do recozimento | | | (d.r.) – depois do recozimento | | | Δ - variação | | |

Tabela 5.4 - Resultados do recozimento da amostra M75C.

| M75C (2 horas a 150°) | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------------|--------------|--------------------------------|------------------------|--------------|--------------------------|---------------------------|--------------|
| Voc _(a.r.) | Voc _(d. r.) | Δ Voc | Jsc _(a.r.) | Jsc _(d. r.) | Δ Jsc | η _(a.r.) | η _(d. r.) | $\Delta\eta$ |
| 0,30 | 0,33 | +12,23% | 9,57 | 12,54 | +32,57% | 0,90 | 1,30 | +47,16% |
| (a.r.) – antes do recozimento | | | (d.r.) – depois do recozimento | | | Δ - variação | | |

Pode verificar-se que o método de recozimento utilizado até aqui (2h a 150°C) foi o que obteve os piores resultados na melhoria das características das células.

Utilizando a mesma temperatura, mas prolongando o processo em mais uma hora, conseguiram-se aumentos médios no rendimento das células de quase 20% a mais que no caso anterior.

Segundo a bibliografia [49], o recozimento não deve ser feito a uma temperatura superior àquela a que a célula foi produzida. No entanto, neste caso, foi com a temperatura mais alta que se obtiveram os melhores resultados, com mais 40% a mais no aumento do rendimento. Ainda assim, como já foi referido anteriormente, a temperatura indicada poderá não ser a temperatura real da célula, ou seja, apesar de ser a temperatura mais alta, não se pode afirmar com certeza que a temperatura de recozimento é superior à temperatura de deposição.

É também necessário ter em consideração que as características iniciais destas células eram bastante fracas (rendimentos abaixo de 1%), e que o valor destes aumentos em percentagem é relativo a essas mesmas características iniciais, sendo portanto exagerado e não extrapolável para células com rendimentos mais altos. O objectivo desta experiência foi tentar comparar, entre si, diferentes “receitas” para o processo de recozimento das células, e não determinar qual a percentagem de aumento que se consegue com cada uma delas.

Apesar dos resultados obtidos, a análise da resposta espectral e da eficiência quântica das mesmas células (depois do recozimento) mostra um comportamento oposto, ou seja, no caso da M75C por exemplo, que foi, das três, a que obteve piores resultados no aumento do V_{oc} , J_{sc} e rendimento, é a que mostra melhor comportamento nos gráficos de resposta espectral e eficiência quântica, enquanto a M75B, que tinha obtido os melhores resultados, é agora a que tem comportamento pior (Figura 5.8).

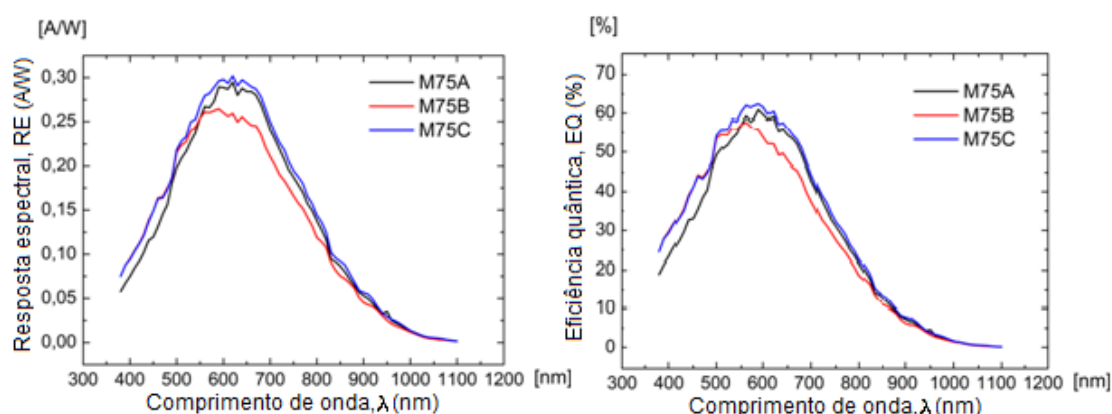


Figura 5.8 - Gráficos da resposta espectral e da eficiência quântica da célula M75.

5.4 Elipsometria das camadas intrínsecas amorfas

Neste ponto serão apresentados os resultados da elipsometria de duas camadas intrínsecas amorfas que foram depositadas a partir da mesma receita, sendo todos os parâmetros de deposição idênticos excepto a distância entre os eléctrodos, que foi alterada de forma a estudar a influência deste parâmetro nas características finais da camada. As amostras em estudo são a MI137 e a MI142, depositadas com uma distância entre eléctrodos de 20 mm e 16,5 mm, respectivamente. Os parâmetros analisados foram a espessura das camadas, a densidade, o hiato e a ordem estrutural.

Convém ainda referir que, nas três células de multijunção que serviram de base a esta tese, foram utilizados os parâmetros de deposição da camada MI142 para a camada intrínseca da p-i-n 1.

Na Figura 5.9 são apresentados os gráficos das espessuras (em nanómetros) das duas camadas intrínsecas amorfas.

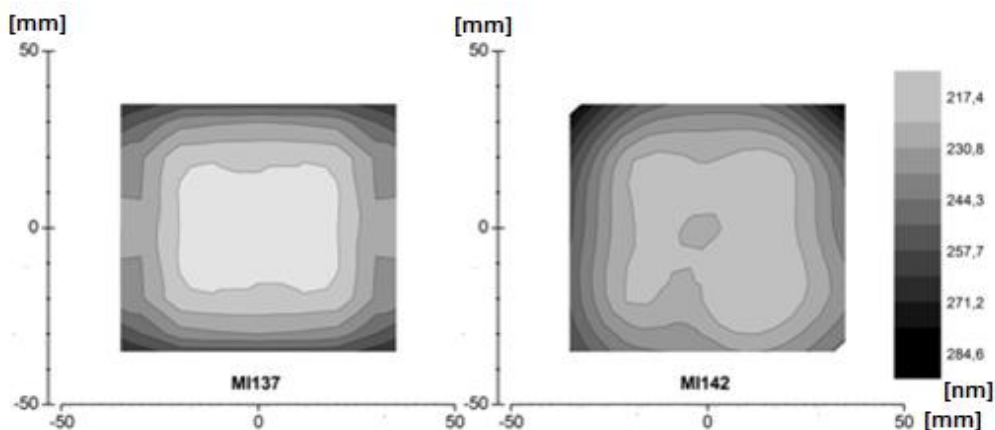


Figura 5.9 - Espessura das camadas MI137 e MI142.

Pela análise dos gráficos percebe-se que há um ligeiro aumento da espessura ao longo de toda a camada MI142. Este aumento de espessura era esperado pois, uma vez que a distância entre os eléctrodos é menor, a taxa de deposição aumenta. Pode também observar-se que a amostra MI142 é um pouco menos uniforme na variação da espessura entre os vários pontos da amostra.

A Figura 5.10 representa os gráficos relativos à densidade das amostras. O parâmetro de densidade devolvido pelo software do elipsómetro representa precisamente o grau de densidade, isto é, quanto maior for o valor, mais densa é a camada.

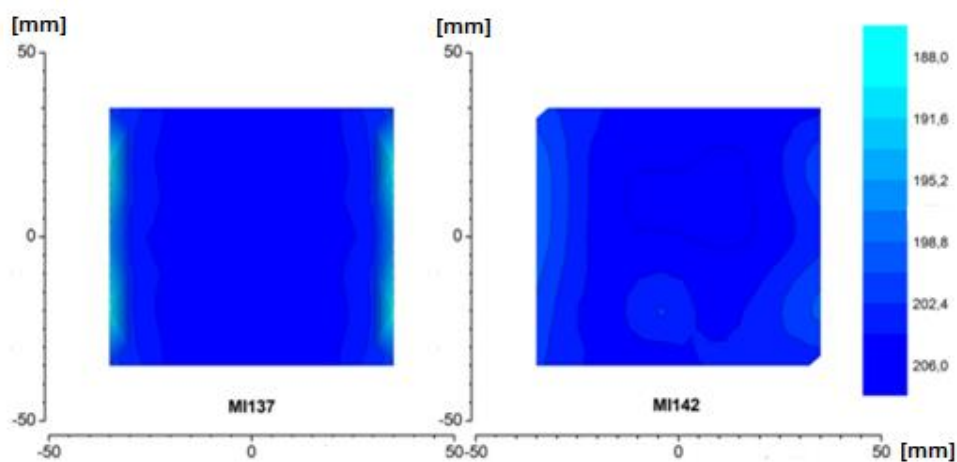


Figura 5.10 - Densidade das camadas MI137 e MI142.

Pode concluir-se que, com a diminuição da distância entre os eléctrodos, a densidade da camada é, na zona central, menos uniforme.

No entanto, apesar de ser menos uniforme na zona central, a variação de densidade na amostra MI142 é relativamente pequena ao longo da camada, enquanto na amostra MI137 se verificava que, nas margens laterais, a variação de densidade era muito brusca (possivelmente devido à geometria da câmara de deposição).

Os gráficos da Figura 5.11 foram obtidos com os valores do factor de dispersão do oscilador de Lorentz de Lorentz adquiridos através do software do elipsómetro e representam a ordem estrutural das camadas analisadas. O parâmetro de dispersão (C) é inversamente proporcional à ordem estrutural do material.

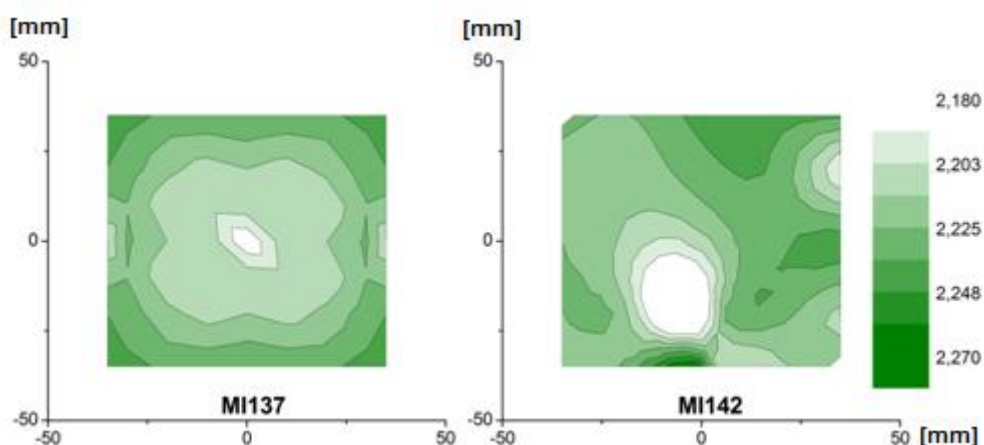


Figura 5.11 - Factor de dispersão do oscilador de Lorentz (c) das camadas MI137 e MI142.

Mais uma vez, observa-se que a amostra MI142 é menos uniforme neste aspecto que a MI137, no entanto, a MI142 apresenta maior ordem estrutural numa zona específica (apesar de a variação ao longo da camada ser maior).

Os valores do hiato óptico de ambas as amostras são representados nos gráficos da Figura 5.12.

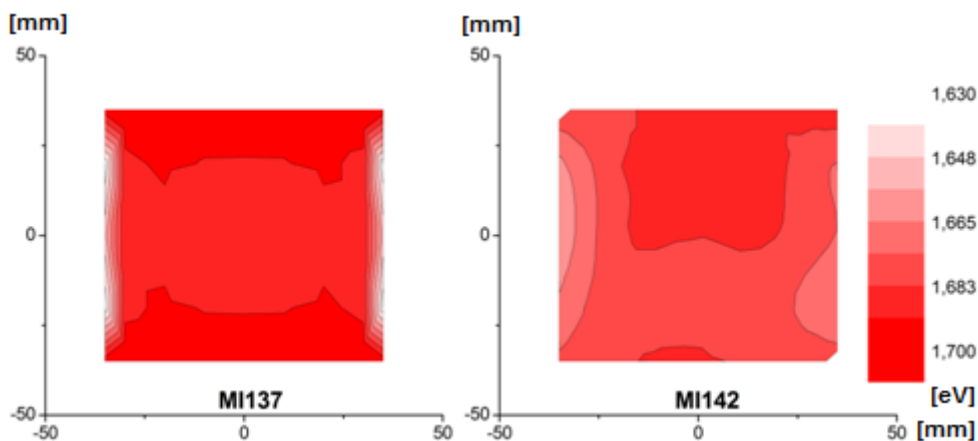


Figura 5.12 - Hiato (E_g) das camadas MI137 e MI142.

Comparando estes gráficos com os da Figura 5.10 verifica-se que são semelhantes. A amostra MI137 tem valores de hiato mais altos na zona central e mais baixos nas margens laterais, enquanto a MI142 possui um hiato, em média, um pouco mais baixo, mas também com pequenas variações.

5.5 Elipsometria das camadas intrínsecas nanocristalinas

Neste ponto são apresentados os resultados da elipsometria de duas camadas nanocristalinas, com diferentes parâmetros de deposição. As amostras em causa são a MI141 e a MI147 e, ao contrário das camadas amorfas, os parâmetros de deposição destas duas camadas diferem, não só na distância entre os eléctrodos, mas também na potência, fluxo de silano, diluição de hidrogénio e tempo de deposição (Tabela 5.5). Os parâmetros analisados pela elipsometria espectroscópica nas amostras nanocristalinas foram a espessura das camadas, a percentagem de silício cristalino e amorfo e a percentagem de vazios.

Tabela 5.5 - Parâmetros de deposição da MI147 em relação à MI141.

| Potência | Tempo | Dist. entre eléctrodos | Fluxo de SiH ₄ | Diluição de hidrogénio |
|----------|---------|------------------------|---------------------------|------------------------|
| + 5 W | - 500 s | + 2 mm | - 0,5 sccm | + 0,00094 % |

Na Figura 5.13 são apresentados os gráficos da espessura de ambas as amostras.

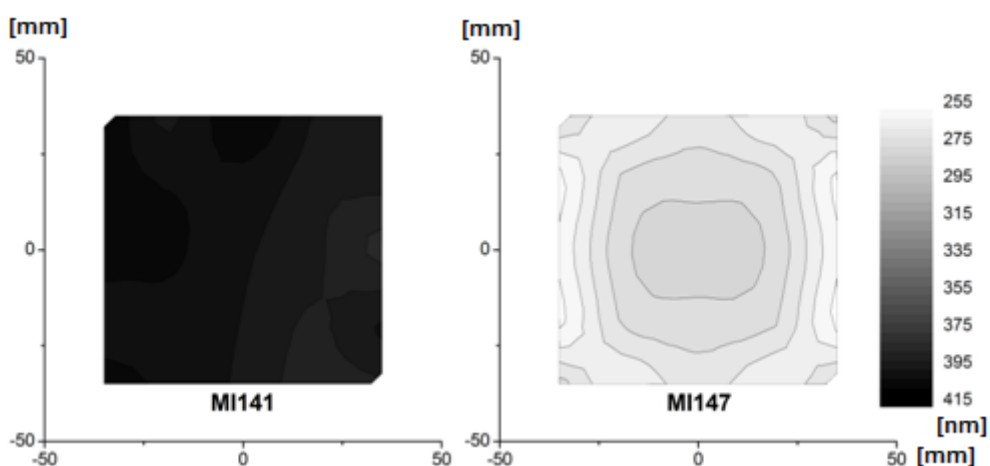


Figura 5.13 - Espessura das camadas MI141 e MI147.

Como era esperado, a espessura da amostra MI147 é bastante inferior à da MI141. Apesar do aumento na potência, a redução do tempo de deposição e do fluxo de silano, bem como o aumento da distância entre os eléctrodos, foram mais determinantes na espessura final. Os parâmetros de deposição da amostra MI147 parecem resultar numa maior uniformidade da camada (na zona central), mas a espessura obtida é muito reduzida para poder ser aplicada como camada intrínseca da p-i-n2. Este aspecto é facilmente resolvido aumentando apenas o tempo de deposição e mantendo os outros parâmetros constantes já que a uniformidade, em princípio, não será afectada por este aumento.

Na Figura 5.14 e Figura 5.15 são apresentados, respectivamente, os gráficos da percentagem silício nanocristalino e de silício amorfo de ambas as amostras.

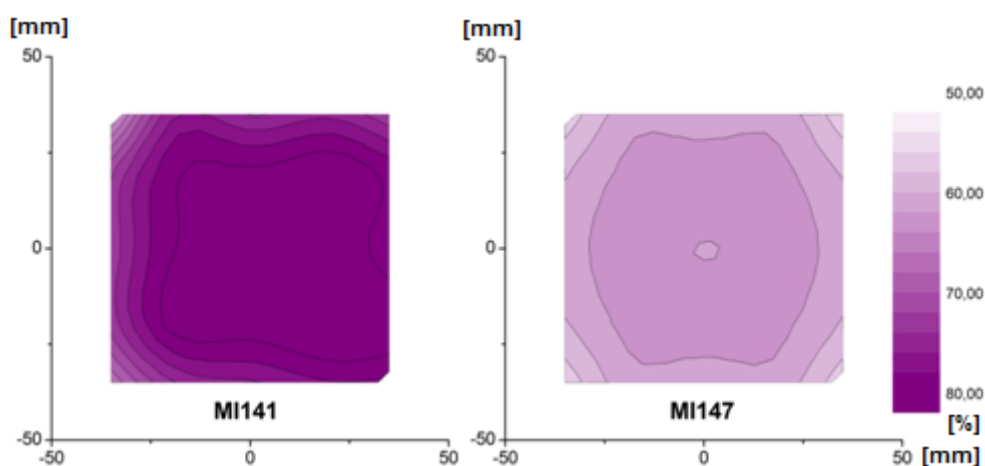


Figura 5.14 - Percentagem de silício cristalino das camadas MI141 e MI147.

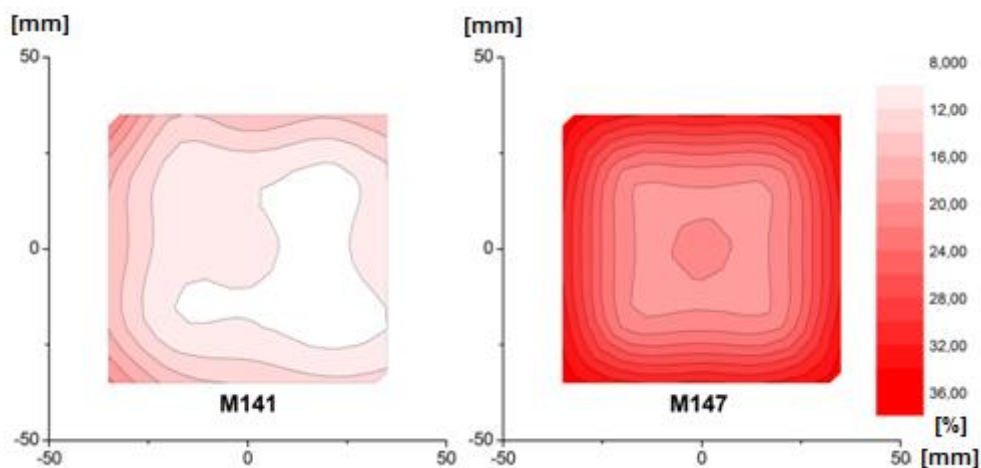


Figura 5.15 - Percentagem de silício amorfo das camadas MI141 e MI147.

Pode observar-se que a amostra MI141 tem uma percentagem de cristalinidade entre 70% e 80% e é bastante mais cristalina que a MI147 (com cerca de 60% de grãos cristalinos), devido

ao aumento do tempo de deposição e do fluxo de silano. A percentagem de vazios é semelhante em ambas as camadas (entre 10% e 15%)

A receita de deposição utilizada na deposição da camada intrínseca da p-i-n2 das células micromorfas foi uma receita obtida anteriormente. As amostras MI141 e MI147 serviram apenas para o estudo da influência de alguns parâmetros de deposição nas características das camadas obtidas, o que faz parte do processo de optimização das receitas.

5.6 Condutividade eléctrica das camadas intrínsecas amorfas

Nas camadas amorfas MI137 e MI142 foi também medida a condutividade eléctrica em função da temperatura, de modo a obter o valor da energia de activação e condutividade no escuro. Os resultados são os apresentados na Figura 5.16 e Figura 5.17, respectivamente.

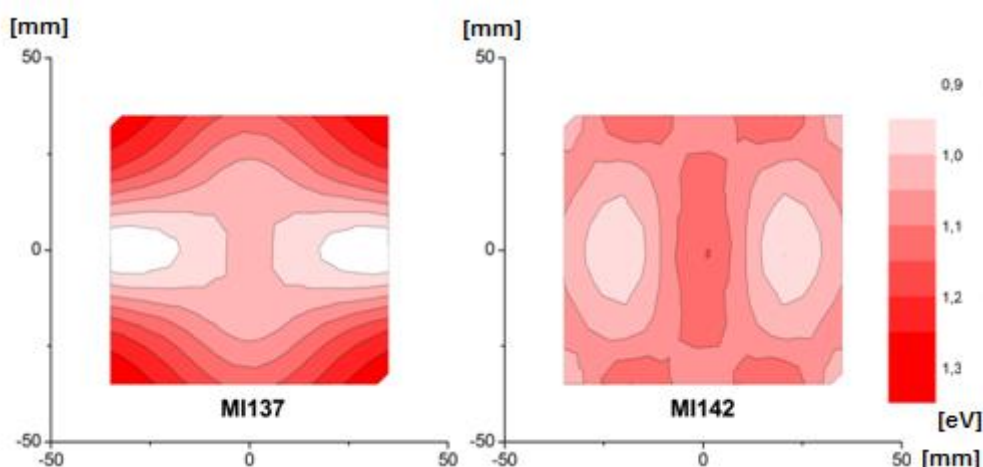


Figura 5.16 - Energia de activação das camadas MI137 e MI142.

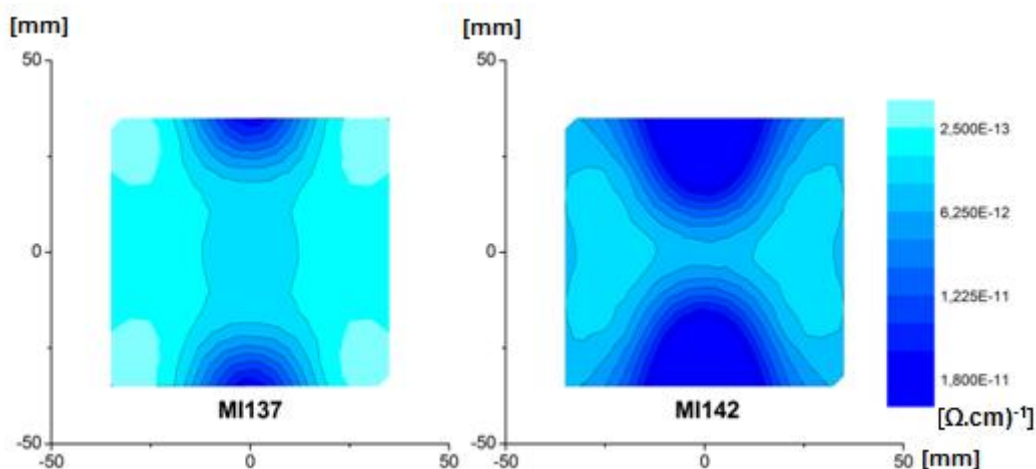


Figura 5.17 - Condutividade no escuro (a 25°C) das camadas MI137 e MI142.

Observa-se que os valores da energia de activação da amostra MI137 são um pouco mais altos que o esperado, chegando a 1,3 eV nos cantos da camada (tipicamente os valores de E_a para o silício amorfo situam-se entre os 0,8 e 1,0 eV) e isto implicaria que o nível de Fermi se situasse mais acima do que é normal numa camada intrínseca. Isto pode ser explicado por erros na medida do hiato da camada, devido ao modelo utilizado no cálculo do mesmo, que também tem algum erro associado (o valor do hiato será provavelmente um pouco superior ao apresentado), ou então poderá também ser devido a erros na medição da energia de activação num ou noutro ponto da camada MI137.

Na MI142, por outro lado, os valores de E_a correspondem ao que era esperado e mantêm-se relativamente uniformes ao longo da camada.

Em relação à condutividade no escuro, a amostra MI137 apresenta valores na ordem dos 10^{-12} a $10^{-13} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, o que resulta numa maior fotocondutividade e numa melhoria do R_p , aumentando assim o factor de forma e o rendimento das células.

Foi ainda determinada a fotossensibilidade de ambas as camadas amorfas (Figura 5.18).

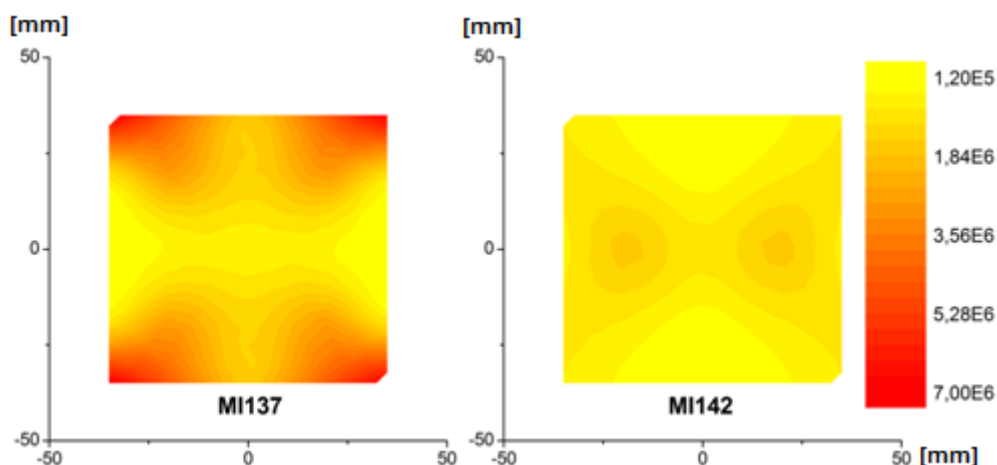


Figura 5.18 - Fotossensibilidade das camadas MI137 e MI142.

Os valores de fotossensibilidade obtidos (entre 10^5 e 10^6) não são os melhores para uma camada de a-Si:H mas estão dentro dos parâmetros aceitáveis. Mais uma vez, a amostra MI137 apresenta melhores resultados.

Convém ainda observar que as zonas da camada onde se registam os menores valores de condutividade no escuro e de maior fotossensibilidade (nos cantos) correspondem geralmente às zonas onde se encontram as células com rendimentos mais altos.

5.7 Condutividade eléctrica das camadas intrínsecas nanocristalinas

Foram também realizados ensaios de condutividade eléctrica nas amostras nanocristalinas MI141 e MI147, sendo apresentados os resultados da energia de activação e da condutividade no escuro na Figura 5.19 e na Figura 5.20, respectivamente.

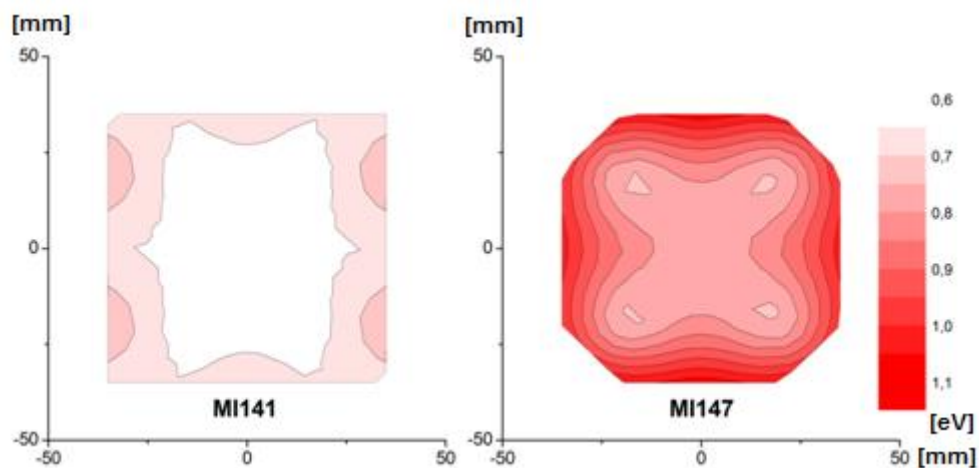


Figura 5.19 - Energia de activação das camadas MI141 e MI147.

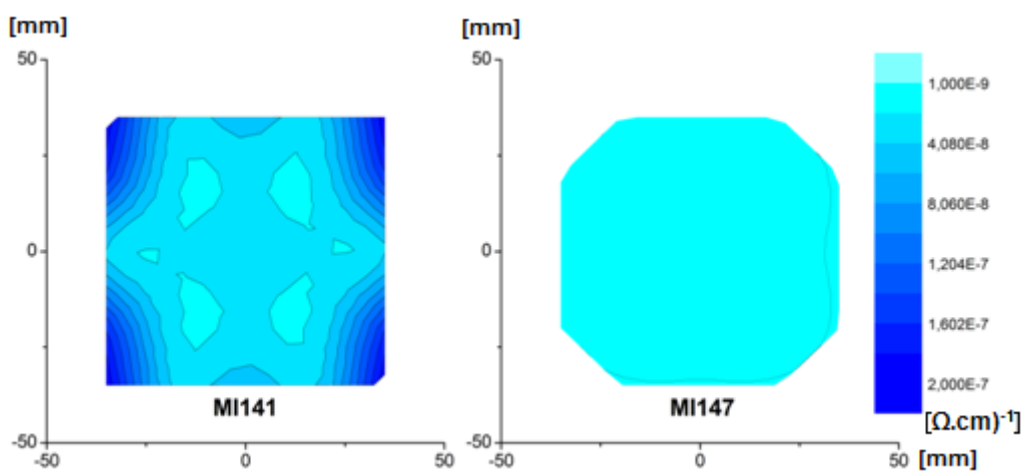


Figura 5.20 - Condutividade no escuro (a 25°C) das camadas MI141 e MI147.

Os valores obtidos encontram-se dentro dos valores normais para o silício nanocristalino mas a amostra MI147 tem valores de condutividade no escuro bastante inferiores à MI141 (mais de uma ordem de grandeza de diferença), e portanto, maior fotocondutividade.

Foi também medida a fotossensibilidade de ambas as camadas nanocristalinas (Figura 5.21).

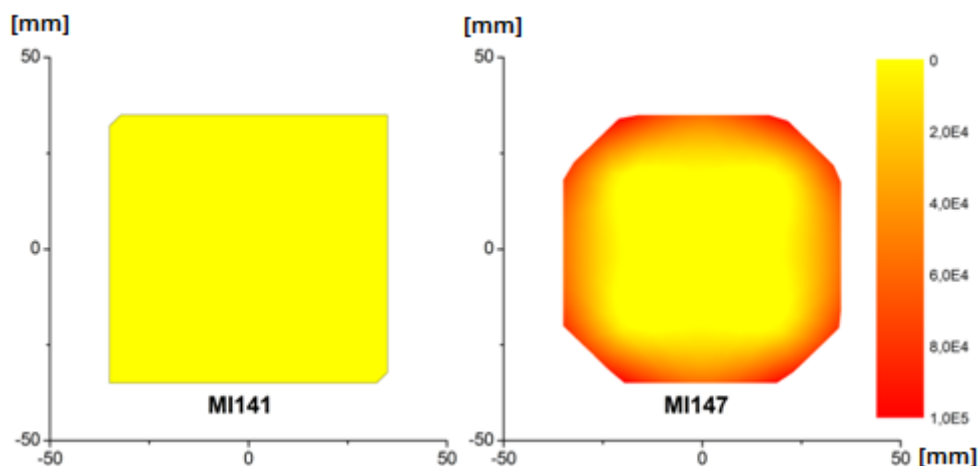


Figura 5.21 - Fotossensibilidade das camadas MI141 e MI147.

A fotossensibilidade das camadas nanocristalinas, quando comparada com as camadas amorfas, apresenta valores bastante menores (cerca de duas ordens de grandeza abaixo), o que é normal, e é por isso que as camadas nanocristalinas têm que ser mais espessas. Comparando as amostras entre si, verifica-se que a MI141 tem menor fotossensibilidade que a MI147, apesar de ser bastante mais espessa. Isto pode ser explicado pelo facto de a MI147 ser menos cristalina que a MI141, ou seja, tem uma maior percentagem de silício amorfo (como pode ser observado na Figura 5.14 e na Figura 5.15) o que leva, portanto, à maior fotossensibilidade.

5.8 Células micromorfas

Foram produzidas e caracterizadas três células micromorfas (T5, T6 e T7), cujos resultados são apresentados abaixo. A receita de deposição foi a mesma nas três amostras, com a diferença de que as câmaras de deposição foram passivadas com a-Si entre a T5 e a T6 (na deposição da T5 considera-se que as câmaras de deposição estavam “sujas”). A T7 foi depositada também com a mesma receita e foi também feita a passivação das câmaras, mas agora cada câmara foi passivada com camadas iguais às que são depositadas nessa câmara (intrínseca, tipo p e tipo n).

5.8.1 Curvas I-V

Apesar de a receita de deposição base ter sido a mesma para as três amostras, a T6 e a T7 foram, tal como as outras amostras de junção simples, cortadas em duas metades (T6A e T6B, T7A e T7B) e foram alteradas as condições de deposição da camada de AZO em duas delas (na T6B foi aumentada a espessura e na T7B foi adicionada mais uma camada de AZO

condutor). São então apresentadas as curvas I-V de cada uma das células nas figuras 4.22 a 4.27.

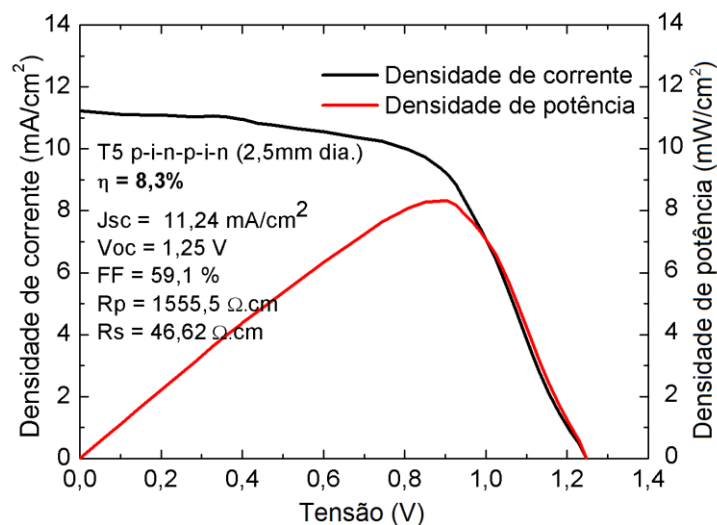


Figura 5.22 - Curva I-V da célula T5.

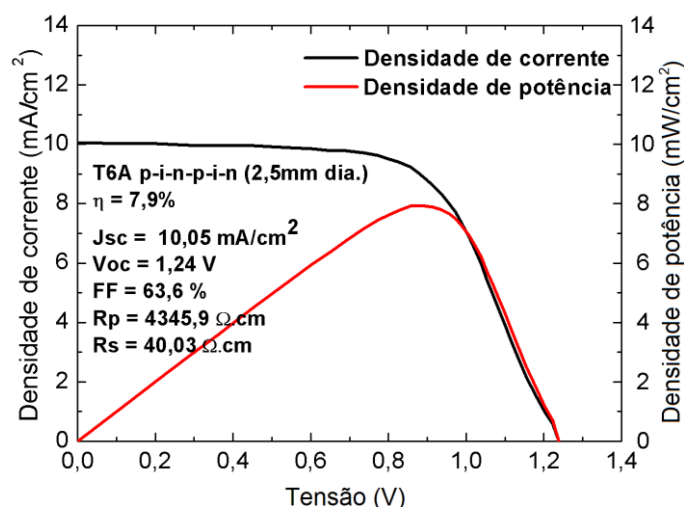


Figura 5.23 - Curva I-V da célula T6A (AZO 50nm).

Comparando as células T5 e T6A pode perceber-se a influência da passivação das câmaras de deposição, uma vez que é o único parâmetro que se altera. Segundo os gráficos da curva I-V de ambas as amostras (Figura 5.22 e Figura 5.23), a deposição das células com a câmara “suja” foi a que obteve melhores resultados em termos de rendimento, tensão de circuito aberto e densidade de corrente de curto-circuito mas, com a passivação das câmaras, houve uma ligeira melhoria da resistência em série e uma melhoria muito significativa da resistência em paralelo, o que se traduz num aumento do factor de forma.

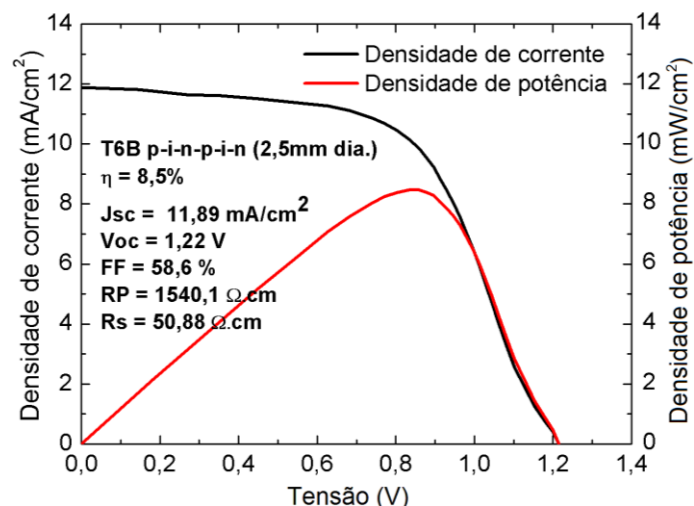


Figura 5.24 - Curva I-V da célula T6B (AZO 75nm).

A partir dos gráficos da T6A e da T6B (Figura 5.23 e Figura 5.24, respectivamente), verifica-se que o aumento de espessura da camada de AZO (de 50 nm para 75 nm) resultou num aumento da eficiência de conversão em 0,6%. Este aumento de rendimento é devido apenas à maior densidade de corrente de curto-circuito, uma vez que todas as outras características sofrem um ligeiro decréscimo. O aumento de espessura da camada de AZO resulta numa maior reflectividade da mesma, o que faz com que a luz que chega a esta camada seja novamente reflectida para dentro da célula, aumentando assim a quantidade de corrente fotogerada.

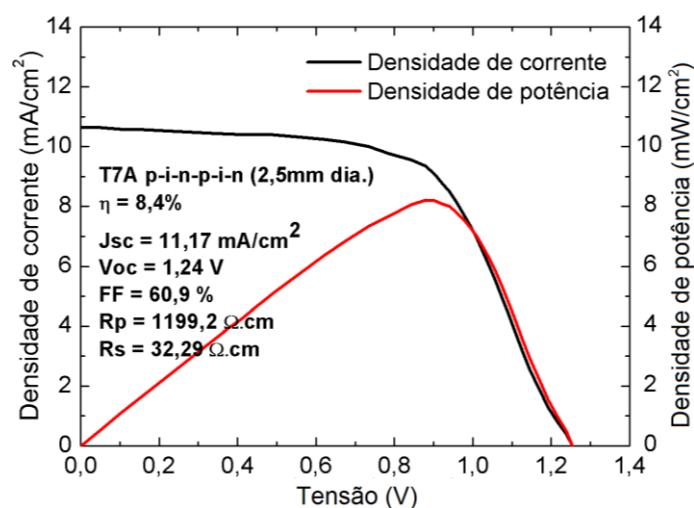


Figura 5.25 - Curva I-V da célula T7A (AZO NC).

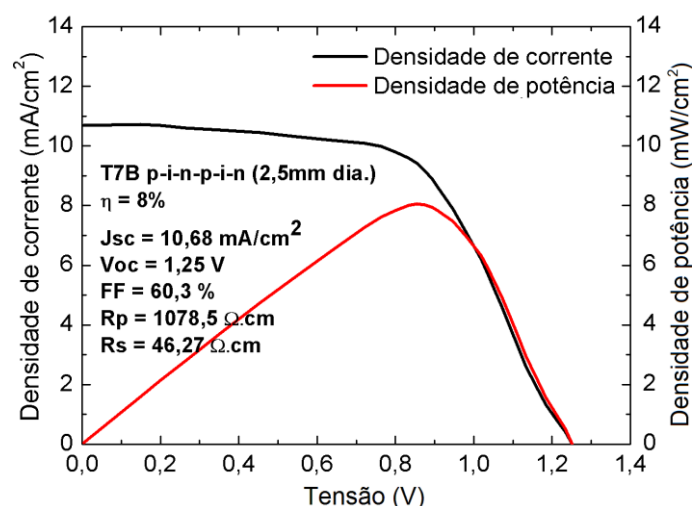


Figura 5.26 - Curva I-V da célula T7B (AZO NC + AZO C).

Comparando ambas as metades da T7 (Figura 5.25 e Figura 5.26) pode concluir-se que a camada adicional de AZO condutor (T7B) não traz nenhum benefício às características finais da célula, provocando uma ligeira redução na densidade de corrente de curto-circuito e no factor de forma, o que se traduz numa redução do rendimento.

5.8.2 Resposta espectral e eficiência quântica

São apresentados neste ponto os gráficos de resposta espectral e de eficiência quântica das amostras T6 e T7 (Figura 5.27 e Figura 5.28), para ajudar a perceber a influência da passivação das câmaras na resposta das células.

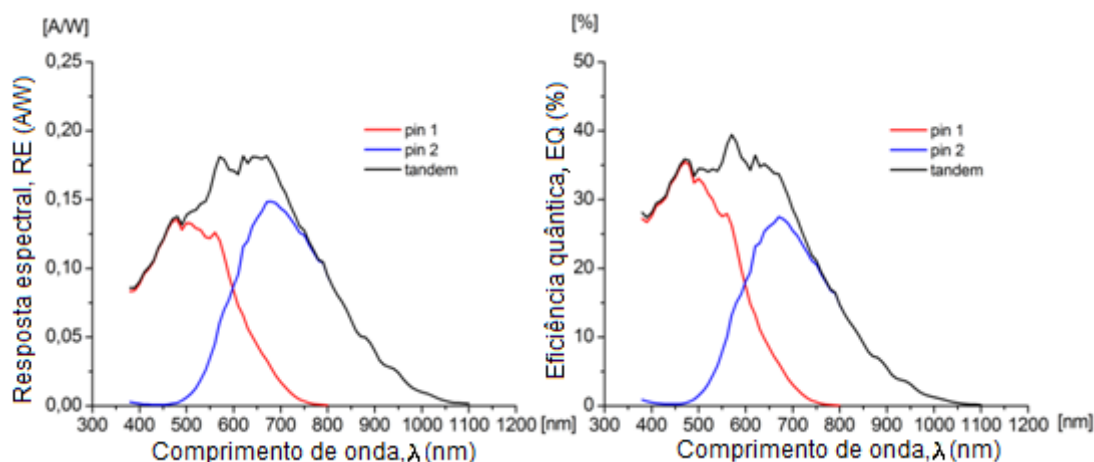


Figura 5.27 - Resposta espectral e eficiência quântica da célula T6.

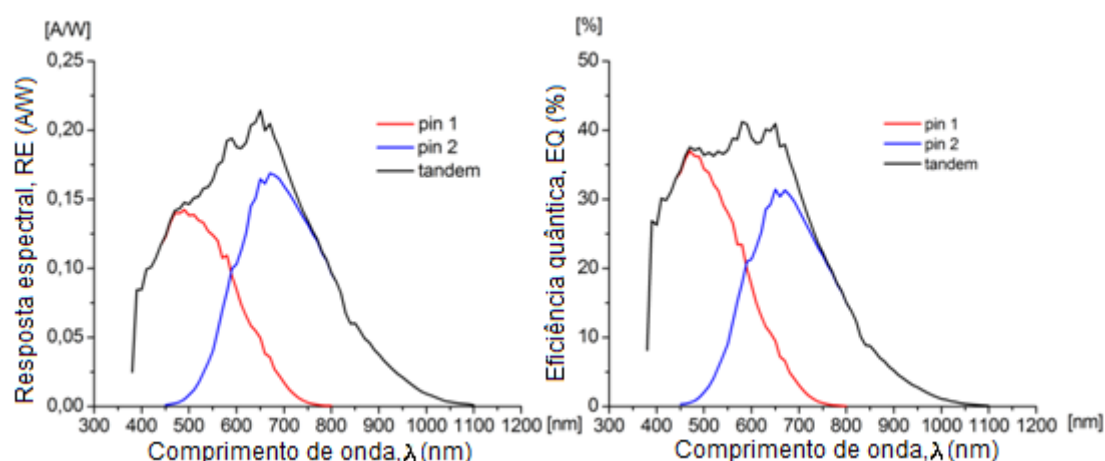


Figura 5.28 - Resposta espectral e eficiência quântica da célula T7.

Verifica-se que a amostra T7 teve um ligeiro aumento na resposta espectral, principalmente na região do espectro correspondente à luz azul e, portanto, também a eficiência quântica é um pouco maior.

É a resposta espectral da camada nanocristalina que aumenta, o que, em princípio, indica que esta camada foi melhorada. No entanto, este aumento também pode ser devido à melhoria da camada amorfa, que passa a produzir mais quando é excitada com a luz azul e, no caso da T6, poderia estar a limitar a produção de corrente da camada nanocristalina. São assim necessárias novas experiências para determinar a influência do tipo de passivação das três câmaras em separado.

5.9 Tabelas – resumo

Tabela 5.6 - Amostra M53 com AZO150 e com AZO 151

| Amostra | Camada de AZO | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | F.F. (%) | R_p (Ω.cm) | R_s (Ω.cm) | η (%) |
|---------|---------------|--------------------------------|--------------|----------|--------------|--------------|------------|
| M53A | AZO150 | 19,54 | 0,38 | 53,3 | 195,9 | 6,57 | 3,96 |
| M53B | AZO151 | 15,2 | 0,39 | 35,3 | 61,3 | 15,76 | 2,09 |

Tabela 5.7 - Amostra M56 com cadinho tipo basket e com cadinho tipo barquinha

| Amostra | Cadinho | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | F.F. (%) | R_p (Ω.cm) | R_s (Ω.cm) | η (%) |
|---------|-----------|--------------------------------|--------------|----------|--------------|--------------|------------|
| M56A | Basket | 18,74 | 0,44 | 50,6 | 25,95 | 9,67 | 4,17 |
| M56B | Barquinha | 21,07 | 0,42 | 63,5 | 178,7 | 5,25 | 5,62 |

Tabela 5.8 - Amostra M75 com diferentes tempos e temperaturas de recozimento

| Amostra | Recozimento | ΔJ_{sc} (%) | ΔV_{oc} (%) | $\Delta \eta$ (%) |
|---------|-------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| M75A | 150°C, 3h | 37,22 | 20,77 | 65,97 |
| M75B | 170°C, 2h | 49,61 | 34,7 | 89,97 |
| M75C | 150°C, 2h | 32,57 | 12,23 | 47,16 |

Tabela 5.9 - Amostras micromorfas

| Amostra | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (V) | F.F. (%) | R_p (Ω .cm) | R_s (Ω .cm) | η (%) |
|---------|--------------------------------|--------------|----------|-----------------------|-----------------------|------------|
| T5 | 11,24 | 1,25 | 59,1 | 1555,5 | 46,62 | 8,3 |
| T6A | 10,05 | 1,24 | 63,6 | 4345,9 | 40,03 | 7,9 |
| T6B | 12,36 | 1,22 | 56,6 | 3524,7 | 48,86 | 8,5 |
| T7A | 11,17 | 1,24 | 60,9 | 1199,2 | 32,29 | 8,4 |
| T7B | 10,68 | 1,25 | 60,3 | 1078,5 | 46,27 | 8 |

6 Conclusões

Na produção das células nanocristalinas de junção simples foram ensaiadas duas receitas de AZO (AZO 150 e AZO 151) e a deposição dos contactos de alumínio foi feita com dois tipos de cadinho diferentes (tipo barquinha e tipo basket).

Com os resultados obtidos, conclui-se que o AZO 150, mais uniforme e menos condutor, é melhor que o AZO 151, pois os valores da resistência em série e da resistência em paralelo são melhorados (e desta forma, também o factor de forma da célula aumenta). O rendimento das células também é mais alto, uma vez que a densidade de corrente aumenta significativamente e o V_{oc} se mantém com os mesmos valores.

Em relação à deposição dos contactos de alumínio, verificou-se que o cadinho tipo barquinha é mais eficaz que o cadinho tipo basket, melhorando o valor de R_p e R_s , aumentando também a densidade de corrente das células. Tal é devido à variação da taxa de deposição, pelo facto de a corrente nos dois cadinhos ser diferente. Com a barquinha, o aumento da taxa de deposição é gradual, começando com um valor baixo e estabilizando com o aumento da corrente, o que resulta numa deposição mais suave do que com o basket e impede que o alumínio perfure as outras camadas da célula e as danifique.

Nas células amorfas de junção simples, foram mais uma vez testados diferentes tipos de AZO e também foram produzidas células sem esta camada (só com alumínio). As experiências com estas células permitiram concluir que a utilização da camada de AZO, antes da deposição do alumínio, tanto pode ser benéfica como prejudicial para as características da célula, dependendo do tipo de AZO que é utilizado e respectivos parâmetros de deposição. Verificou-se, mais uma vez, que a introdução de uma pequena percentagem de O_2 na receita do AZO 150 o torna pouco condutor e contribui para a melhoria das características finais das células, sendo esta a camada de AZO que apresentou melhores resultados. Nas células com AZO condutor, por outro lado, verificou-se uma diminuição da eficiência de conversão, por diminuição do V_{oc} .

A comparação de células com camada AZO com células sem esta camada permitiu ainda concluir que, apesar de os diferentes tipos de AZO resultarem melhor ou pior em termos de rendimento das células, a densidade de corrente tende sempre a aumentar com a utilização da camada de AZO, o que é explicado pela sua função de camada reflectora.

No que respeita ao recozimento das células, os resultados obtidos nas experiências revelaram que o recozimento à temperatura mais alta foi o que obteve melhores resultados na melhoria das características das células, sendo a temperatura no prato de aquecimento superior à temperatura de produção das células (mais $10^\circ C$), contrariando o que era esperado.

Os resultados de elipsometria espectroscópica confirmaram que a deposição das células não é uniforme, o que explica a diferença nas características das várias células depositadas no

mesmo substrato, com as mesmas condições. Permitiram ainda comparar entre si camadas intrínsecas (tanto amorfas como nanocristalinas), com diferentes receitas de deposição e determinar a influência dos vários parâmetros nas características das células solares.

Na deposição das camadas intrínsecas amorfas, verificou-se que um aumento de 3,5 mm na distância entre os eléctrodos resultou numa maior uniformidade da amostra, o que faz com que a receita MI137 seja melhor que a MI142. O melhor comportamento da MI137 foi também confirmado pelos ensaios de condutividade eléctrica em função da temperatura, onde apresenta valores de condutividade no escuro bastante inferiores à MI142 e, portanto, maior fotocondutividade e também maior fotossensibilidade.

Com a comparação entre as duas camadas intrínsecas nanocristalinas depositadas, verificou-se que a MI141 possui um grau de cristalinidade bastante maior que a MI147, o que demonstra a influência da variação da potência, do fluxo de silano e do tempo de deposição. Verificou-se também que a camada menos cristalina (MI147) é a que possui maior fotocondutividade e maior fotossensibilidade, o que corresponde ao que era esperado.

Com a análise dos gráficos obtidos com os ensaios de condutividade eléctrica, concluiu-se ainda que as zonas das camadas onde se registam os menores valores de condutividade no escuro e de maior fotossensibilidade correspondem às zonas onde se encontram as células com rendimentos mais altos.

Em relação às experiências realizadas com as células tandem, verificou-se mais uma vez o melhor comportamento das células com uma camada de AZO 150, quando comparadas com células com camadas de AZO mais espessas ou com camada de AZO dupla (AZO não condutor + AZO condutor).

Uma vez que a receita base das três células obtidas foi a mesma, a comparação entre elas permitiu concluir que a passivação das câmaras de deposição com silício amorfo melhorou ligeiramente as características das células.

6.1 Perspectivas futuras

Após a realização desta tese, propõem-se como trabalhos futuros: a comparação da posição relativa das células com maior rendimento em cada amostra com os respectivos gráficos de condutividade e elipsometria, de modo a identificar claramente quais os parâmetros ideais de deposição para optimização do rendimento das células; caracterização individual das camadas dopadas, tal como foi feito com as camadas intrínsecas; produção de células tandem com diferentes espessuras das camadas intrínsecas para análise da influência deste parâmetro nas características das células; passivação das câmaras de deposição com diferentes parâmetros e em separado; aplicação do conceito de “areal current matching”, para maximizar

o rendimento das células de multijunção através do aumento da área da p-i-n1, evitando que esta limite a corrente produzida pela nanocristalina.

7 Bibliografia

- [1] BECQUEREL, E. - Memoires sur les effets electriques produits sous l'influence des rayons. *Comptes Rendues* 9. (1839) p. 561.
- [2] *The Solar Future - Solar Energy Study Journal*. [Consult. 02 Ago 2013]. Disponível online em:
<http://thesolarfuture.blogspot.pt/2007/03/1873-selenium-photoconductivity.html>
- [3] ADAMS, W. ; DAY, R. - On the Action of Light in Selenium. *Proceedings of the Royal Society*. (1876) p. 113–117.
- [4] *Lei de Planck*. [Consult. 02 Ago 2013]. Disponível online em:
http://pt.wikipedia.org/wiki/Lei_de_Planck_da_Radiação
- [5] *Albert Einstein*. [Consult. 02 Ago 2013]. Disponível online em:
http://pt.wikipedia.org/wiki/Albert_Einstein
- [6] CHAPIN, D. ; FULLER, C. ; PEARSON, G. - A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics*. Vol. 25, nº. 5 (1954), p. 676.
- [7] EPIA - *Solar generation* 6. [s. n.], 2011.
- [8] EPIA - *Activities & Membership*. [s. n.], 2013.
- [9] MILES, R. ; HYNES, K. ; FORBES, I. - Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issue. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. Vol. 51, nº. 1–3 (2005), p. 1–42.
- [10] FRAAS, L. ; PARTAIN, L. - *Solar Cells and Their Applications*. 2ª Edição. [S. l.] : Wiley, 2010. ISBN 978-0-470-44633-1
- [11] FREITAS, S. - *Dimensionamento de sistemas fotovoltaicos*. ESTG-IPB 2008. Dissertação de Mestrado.
- [12] EBERHARDT, D. - *Desenvolvimento de um Sistema Completo para Caracterização de Células Solares*. PUCRS, 2005. Dissertação de Mestrado.
- [13] CASTRO, R. - *Energias Renováveis e Produção Descentralizada - Introdução à Energia Fotovoltaica*. IST-UTL, 2008.
- [14] CARNEIRO, J. - *Semicondutores – Modelo Matemático da Célula Fotovoltaica*. Universidade do Minho, 2010.
- [15] RAMOS, C. - *Procedimentos para Caracterização e Qualificação de Módulos Fotovoltaicos*. Universidade de São Paulo, 2006. Dissertação de Mestrado.
- [16] PIMENTEL, A. - *Desenvolvimento de películas à base de ZnO, condutoras e resistivas para aplicação em electrónica transparente*. UNL-FCT, 2006. Dissertação de Mestrado.
- [17] GOMES, L. I. P. - *Células Solares Semi-transparentes de Silício Amorfo Micro / Nanocristalino*. FCT-UNL, 2009. Dissertação de Mestrado.
- [18] *Semicondutores*. [Consult. 31 Ago 2013]. Disponível online em:
<http://www.prof2000.pt/users/lpa/semicondutores.ppt>

- [19] *O Estado da Arte das Técnicas de Produção de Silício Cristalino para PV*. [Consult. 30 Ago 2013]. Disponível online em:
http://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/1661/2/21264_ulsd_re475_02.pdf
- [20] GREENPRO - *Energia Fotovoltaica - manual sobre tecnologias, projecto e instalação*. [s. n.], 2004.
- [21] *Principais tipos de células fotovoltaicas constituintes de painéis solares*. [Consult. 30 Ago 2013]. Disponível online em:
<http://www.portal-energia.com/>
- [22] ZHAO, Z. [et. al.] - Nanocrystalline silicon thin films deposited by high-frequency sputtering at low temperature. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Vol. 86, nº. 1 (2005), p. 135–144.
- [23] SANTANA, R. J. - *Desenvolvimento de filme fino de a-Si:H por pulverização catódica para aplicações fotovoltaicas*. UFOP, 2011. Dissertação de Mestrado.
- [24] FERRY, V. E. [et. al.] - Optimized Spatial Correlations for Broadband Light Trapping. *Nano Letters*. Vol. 11 (2011), p. 4239–4245.
- [25] DIUKMAN, I. ; ORENSTEIN, M. - How front side plasmonic nanostructures enhance solar cell efficiency. *Solar Energy Materials and Solar Cell*. Vol. 95, nº. 9, p. 2628–2631.
- [26] DALAL, V. L. ; MADHAVAN, A. - Alternative designs for nanocrystalline silicon solar cells. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 354, nº. 19–25 (2008), p. 2403–2406.
- [27] PLÁ, J. [et. al.] - Homojunction and heterojunction silicon solar cells deposited by low temperature–high frequency plasma enhanced chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*. Vol. 405, nº. 1–2 (2002), p. 248–255.
- [28] LÓPEZ, F. V. - *Dispositivos Fotovoltaicos de Capa Delgada a Baja Temperatura*. Universitat de Barcelona, 2010. Dissertação de Doutoramento.
- [29] MATEUS, T. P. - *Optimização do Processo de Fabrico de Painéis Fotovoltaicos de Silício Amorfo*. FCT-UNL, 2010. Dissertação de Mestrado.
- [30] ÁGUAS, H. M. B. - *Dispositivos de Estrutura Metal / Isolante / Semicondutor – MIS: Aplicação a Sensores de Posição de Silício Amorfo*. FCT-UNL, 2005. Dissertação de Doutoramento.
- [31] RANIERO, L. J. - *Produção e Caracterização de células fotovoltaicas de silício nano-estruturado produzido por plasma de 27,12 MHz*. FCT-UNL, 2006. Dissertação de Doutoramento.
- [32] GUHA, S. - Thin film silicon solar cells grown near the edge of amorphous to microcrystalline transition. *Solar Energy*. Vol. 77, nº. 6 (2004), p. 887–892.
- [33] YAN, B. [et. al.] - On the bandgap of hydrogenated nanocrystalline silicon intrinsic materials used in thin film silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Vol. 111 (2013), pp. 90–96.
- [34] YAN, B. [et. al.] - Innovative dual function nc-SiO_x:H layer leading to a >16% efficient multi-junction thin-film silicon solar cell. *Applied Physics Letters*. Vol. 99, nº. 11 (2011), p. 113512.

- [35] BROWN, A. ; GREEN, M. - Detailed balance limit for the series constrained two terminal tandem solar cell. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. Vol. 14, nº. 1–2 (2002), p. 96–100.
- [36] *Spire pushes solar cell record to 42.3%*. [Consult. 01 Set 2013]. Disponível online em: <http://optics.org/news/1/5/5>
- [37] *Solar Junction claims cell efficiency record*. [Consult. 04 Set 2013]. Disponível online em: http://news.cnet.com/8301-11128_3-20053851-54.html
- [38] *Sharp Hits Concentrator Solar Cell Efficiency Record, 43.5%*. [Consult. 04 Set 2013]. Disponível online em: <http://cleantechnica.com/2012/05/31/sharp-hits-concentrator-solar-cell-efficiency-record-43-5/>
- [39] *Inventux Solar Technologies*. [Consult. 01 Set 2013]. Disponível online em: <http://inventux.de/index.php?id=156&L=2>
- [40] YAMAMOTO, K. [et. al.] - A high efficiency thin film silicon solar cell and module. *Solar Energy*. Vol. 77, nº. 6 (2004), p. 939–949.
- [41] LIAO, X. [et. al.] - Nanostructure in the p-layer and its impacts on amorphous silicon solar cells. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 352, nº. 9–20 (2006), p. 1841–1846.
- [42] HU, Z. [et. al.] - Hydrogenated p-type nanocrystalline silicon in amorphous silicon solar cells. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 352, nº. 9–20 (2006), p. 1900–1903.
- [43] *Configuração eléctrica interna de células solares de silício amorfo de tipo p-i-n: a importância da camada intrínseca estudada através de uma simulação numérica*. [Consult. 15 Out 2013]. Disponível online em: <http://www.deetc.isel.ipl.pt/jetc05/CCTE02/papers/finais/jetc/333.PDF>
- [44] GUHA, S. ; YANG, C. ; YAN, B. - High efficiency multi-junction thin film silicon cells incorporating nanocrystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. (2013), p. 1–11.
- [45] EUA. United Solar Ovonic LLC - *Method for depositing High-Quality microcrystalline semiconductor materials*. GUHA, S. ; YANG, C. ; YAN, B. ; United States Patent US 7,902,049 B2. Mar. 8, 2011.
- [46] LUQUE, A. ; HEGEDUS, S. - *Handbook of Photovoltaic Science and engineering*. England : Wiley, 2003.
- [47] GUIMARÃES, M. J. G. - *Comportamento de Células Solares Fotovoltaicas de Si-a em Campo e sua Degradação*. FCT-UNL, 2010. Dissertação de Mestrado.
- [48] MATTOX, D. M. - *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing - Film Formation , Adhesion , Surface Preparation and Contamination Control*. New Jersey : Noyes Publications, 1998.
- [49] STAEBLER, D. L. ; WRONSKI, C. R. - Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. *Applied Physics Letters*. Vol. 31, nº. 4 (1977), p. 292.